This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

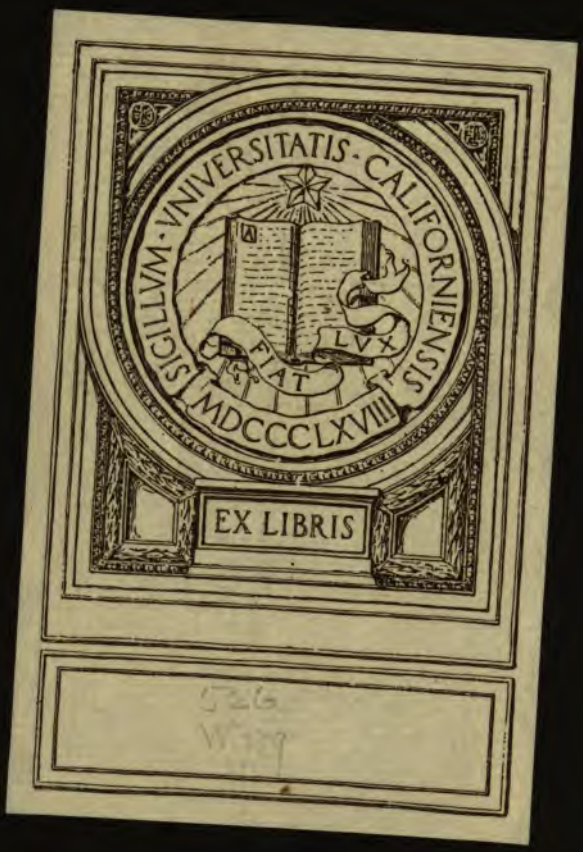
About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

UC-NRLF
$B 34 942

Magnetochemie

von E. Wedekind


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

E. Wedekind

Magnetochemie

Magnetochemie

Beziehungen zwischen
magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur

von

Prof. Dr. E. Wedekind
Vorstand der anorganischen Abteilung
des Chemischen Universitäts-Laboratoriums in Straßburg i. E.

Mit 25 Textabbildungen

UNIV. OF
CALIFORNIA

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1911

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Copyright, 1911, by Gebrüder Borntraeger in Berlin

Buchdruckerei E. Buchbinder (H. Duske) Neuruppin.

Vorwort

Die vorliegende Monographie, welche die Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur der Stoffe nach dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse behandelt, ist aus Notizen und gelegentlichen Zusammenstellungen von Literaturangaben hervorgegangen, die sich bei eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete notwendig machten.

Dieser Zweig der physikalischen Chemie, für welchen die Bezeichnung „Magnetochemie" eingeführt wurde, existiert noch nicht lange: die betreffenden Arbeiten waren — wenn man von den Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit gelöster Salze absieht — bis vor einigen Jahren auch so zerstreut und hatten derartig den Charakter gelegentlicher oder zufälliger Beobachtungen, daß eine systematische Schilderung dieses Arbeitsgebietes wohl kaum die darauf verwendete Mühe gelohnt hätte.

Seit kurzem hat sich aber die Magnetochemie rapid entwickelt: sowohl bei anorganischen als auch bei organischen Stoffen haben sich interessante und wichtige Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung enthüllt, namentlich nachdem sich die Erkenntnis durchgesetzt hat, daß Sinn und Größenordnung der Magnetisierbarkeit nicht nur eine atomistische, sondern auch eine molekulare Eigenschaft darstellen; während sich die magnetischen Eigenschaften der Elemente als periodische Funktionen ihrer Atomgewichte darstellen lassen, haben die Molekeln der anorganischen Verbindungen Magnetisierbarkeiten, welche durchweg von denjenigen der zusammensetzenden Elemente unabhängig sind: hier

305490

spielen die stöchiometrische Zusammensetzung, der Charakter und die Valenz des Hauptelementes und andere z. T. noch nicht aufgeklärte Umstände eine entscheidende Rolle. Die systematische Untersuchung der organischen Verbindungen führte zu dem Resultat, daß ihr Diamagnetismus bei einfachem Aufbau zwar additiven Charakter hat, aber durch Struktureigentümlichkeiten nach bestimmten empirischen Regeln verändert wird. Die jüngst aufgestellte Magnetonentheorie verspricht schließlich noch tiefere Einblicke in die z. T. komplizierten magnetochemischen Probleme.

So hoffe ich denn durch diese Zusammenstellung des ziemlich zerstreut und wenig geordneten Materials den Fachgenossen, namentlich denjenigen, die auf diesem oder verwandten Gebieten tätig sind, nützlich zu sein. Für Mitteilungen über etwa gefundene Lücken und Hinweise auf wünschenswerte Verbesserungen wäre ich sehr dankbar.

Ich bemerke noch, daß diese Monographie, in welcher natürlich auf Einzelheiten[1]) nicht eingegangen werden konnte, in erster Linie für Chemiker geschrieben ist und, daß daher rein physikalische Fragen — abgesehen von der Magnetonentheorie — nicht berücksichtigt wurden. Ich hielt es aber für zweckmäßig, einen kurzen Überblick über die magnetischen Grundbegriffe und Untersuchungsmethoden voranzuschicken.

Für Hilfe bei Herstellung der Textabbildungen danke ich meiner Frau; ebenso bin ich zu Dank verpflichtet den Herren Prof. Dr. P. Weiss-Zürich, Privatdozent Dr. R. Gans-Straßburg und Privatdozent Dr. S. Hilpert-Berlin, welche einzelne Abschnitte vor der definitiven Drucklegung bereitwilligst einer Durchsicht unterzogen haben.

Straßburg i. E., im Oktober 1911

E. Wedekind

---

[1]) Dagegen habe ich für möglichst vollständige Literaturangaben gesorgt; die Literatur ist berücksichtigt bis zum 15. Oktober 1911.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung. Magnetische Grundbegriffe und Untersuchungsmethoden 1
1. Der Magnet; die magnetischen Kraftlinien und das magnetische Feld 1
2. Magnetische Induktion, spezifische Magnetisierung, Permeabilität, Suszeptibilität, Hysteresis, Koerzitivkraft, Remanenz nnd entmagnetisierende Kraft 4
3. Magnetische Untersuchungsmethoden 12
a) Die magnetometrische Methode 12
b) Die ballistische Methode 13
c) Magnetische Wagen 16
d) Messung der Remanenz 18
II. Die ferromagnetischen Materialien 19
1. Eisen, Kobalt und Nickel 19
2. Die Legierungen der ferromagnetischen Metalle 22
3. Über denEinfluß der Temperatur auf die magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle und ihrer Legierungen 31
4. Verbindungen der ferromagnetischen Metalle mit nichtmetallischen Elementen 37
5. Ferromagnetische Verbindungen des Chroms und des Mangans 42
a) Magnetische Chromoxyde 42
b) Die Heuslerschen Manganlegierungen 44
c) Magnetische Manganverbindungen 48
6. Magnetische Vanadiumverbindungen 59
III. Der Magnetismus gelöster Salze 60
IV. Die para- und diamagnetischen Materialien 67
1. Suszeptibilität der Elemente bei gewöhnlicher Temperatur . 70
2. Suszeptibilität der para- und diamagnetischen Elemente bei höheren Temperaturen 81

3. Magnetisierbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen . . . 86
4. Suszeptibilität anorganischer Verbindungen 87
a) Feste Stoffe (speziell seltene Erden) 88
b) Flüssige und gasförmige Verbindungen 92
5. Die Magnetisierbarkeit organischer Verbindungen (organische Magnetochemie) 93
Anmerkung: Die magnetische Doppelbrechung der organischen Flüssigkeiten 103
V. Die Magnetonen-Theorie von Pierre Weiss 105

1. Einleitung: Magnetische Grundbegriffe und Untersuchungsmethoden.

Ehe wir uns dem eigentlichen Thema zuwenden, seien die magnetischen Grundbegriffe kurz erläutert, mit denen später viel zu operieren sein wird. Einige Definitionen, sowie eine kurzgefaßte Zusammenstellung der magnetischen Untersuchungsmethoden sollen diesen Abschnitt beschließen.

1. Der Magnet, die magnetischen Kraftlinien und das magnetische Feld

Ein Magnet ist durch die Fähigkeit ausgezeichnet, Eisenteilchen anzuziehen und festzuhalten, sowie sich mit dem einen Ende nach Norden einzustellen, wenn er so aufgehängt wird, daß er sich frei um seinen Schwerpunkt drehen kann. Ein Magnet übt in allen Punkten des ihn umgebenden Raumes eine gewisse Kraft aus. Bestimmt man überall die Richtung dieser Kraft und zeichnet dann die Kurven, deren Tangenten in jedem Punkte die Richtung der dort wirksamen magnetischen

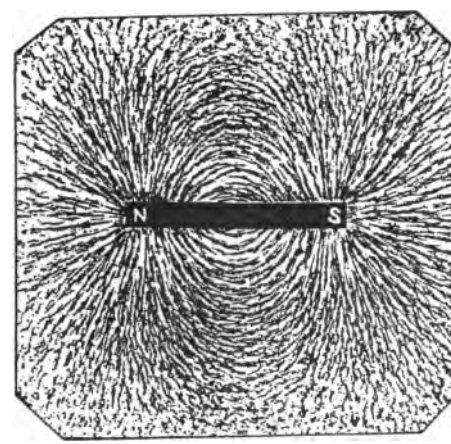


Fig. 1.

Kraft darstellen, so erhält man die sogenannten Kraftlinien. Die Anordnung dieser Kraftlinien veranschaulicht man am besten durch Eisenfeilicht, welches auf einen Karton ausgestreut wird, den man dann unter leichtem Klopfen auf einen Stabmagneten legt (Fig. 1). Diese Kraftlinien verlaufen aber nicht nur in der Umgebung des Stabes, sondern auch im Innern desselben; dort nennt man sie Induktionslinien: verfolgt man die einzelnen Induktionslinien und ihre Fortsetzung außerhalb des Stabes als Kraftlinien, so zeigt sich, daß jede Induktionslinie mit der zugehörigen Kraftlinienfortsetzung eine geschlossene Kurve bildet (Fig. 2)[1]).

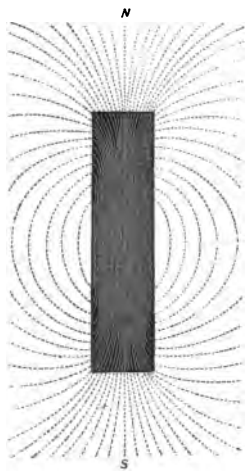


Fig. 2.

Jeder Magnet hat zwei Pole, einen Süd- und einen Nordpol. Die Verbindungslinien der beiden Pole nennt man die Achse des Magneten. Zwei Magnete üben aufeinander Kräfte aus, und zwar stoßen sich die gleichnamigen Pole ab, die ungleichnamigen ziehen sich an mit einer Kraft, die dem Produkt der an beiden Polen angehäuften Mengen des freien Magnetismus proportional und dem Quadrat ihrer Entfernung umgekehrt proportional ist, entsprechend der Gleichung: $P = \frac{m_1 \cdot m_2}{r^2}$, in welcher P die magnetische Kraft, m_1 und m_2 die an den Polen angehäuften Mengen des freien Magnetismus und r den Abstand der beiden Pole voneinander bedeuten. Die gesamte Menge des an einem Pol angehäuft gedachten freien Magnetismus nennt man die Polstärke. Die Einheit des freien Magnetismus ist hierbei diejenige Menge, welche auf eine ihr gleiche Menge in der Entfernung 1 mit der Einheit der Kraft wirkt.

Die Einheit des Magnetismus besitzt also ein Pol, welcher auf einen anderen, ihm gleichen Pol in der Entfernung von 1 cm die Kraft 1 Dyne ausübt.

[1]) In dieser Figur sind die Kraftlinien durch gestrichelte Linien, die Induktionslinien durch ausgezogene Linien dargestellt.

Das Produkt aus der Polstärke (m) und dem Abstande der beiden Pole der Magneten (Polabstand = l) nennt man das magnetische Moment des Stabes; letzteres bezeichnet man mit M. Wir haben also die Gleichung $M = m \cdot l$.

Der Raum, in welchem sich ein Magnet befindet, und in dem sich magnetische Kräfte nachweisen lassen, nennt man ein magnetisches Feld. Man nennt dasselbe gleichförmig, wenn die magnetische Kraft an jedem Punkt den gleichen Wert und die gleiche Richtung hat. Man stellt sich dann die Kraftlinien als parallele, gleichgerichtete gerade Linien vor, welche gleichen Abstand voneinander haben; außerdem kennt man inhomogene magnetische Felder. Die Stärke eines magnetischen Feldes in einem bestimmten Punkte kennt man, wenn man weiß, welche Kraft an diesem Punkt auf einen Pol von bestimmter Stärke ausgeübt wird. Die Einheit der Feldstärke (= 1 Gauss) herrscht dort, wo auf einen magnetischen Einheitspol die Kraft einer Dyne ausgeübt wird. Man kann sich auch das Feld in eine bestimmte Zahl von Kraftlinien zerlegt denken, welche desto dichter verlaufen, je stärker das Feld ist. Die Anzahl dieser Kraftlinien, welche durch einen senkrecht zur Kraftlinienrichtung gelegten Querschnitt von der Größe der Flächeneinheit hindurchtritt, ist ein Maß für die Stärke des Feldes ($\mathfrak{H}$)[1]).

Ein magnetisches Feld herrscht nicht nur in der Umgebung eines Magnetpols; sondern auch innerhalb einer von einem elektrischen Strom durchflossener Spirale (Solenoïd). Bei genügender Länge einer solchen Spule erhält man im Inneren derselben ein fast homogenes Feld, vorausgesetzt, daß der Durchmesser jeder Windungslage und die Windungszahl pro Längeneinheit auf der ganzen Länge der Spule gleich ist. Die Feldstärke im Inneren eines solchen Solenoïdes — in genügender Entfernung von den Enden — berechnet sich nach der Formel: $\mathfrak{H} = \frac{n \cdot i}{l} \cdot \frac{4\pi}{10}$[2]); hierin bedeuten n die

[1]) Die Horizontalintensität des erdmagnetischen Feldes wird mit einem lateinischen H bezeichnet.

[2]) oder $\frac{n \cdot i \cdot 1{,}257}{l}$.

Anzahl der Windungen, l die Länge der Spule und i die Stromstärke in Ampère. Den Ausdruck $\frac{n \cdot i}{l}$ nennt man auch die Anzahl Ampèrewindungen pro Zentimeter.

2. Magnetische Induktion, spezifische Magnetisierung, Permeabilität und Suszeptibilität

Bringt man in das soeben definierte magnetische Feld, also in eine stromdurchflossene Drahtspule, ein magnetisierbares Material (eine Eisen- oder Nickelstange), so erzeugen die positiv gerichteten Kraftlinien des magnetischen Feldes an der Stelle ihres Eintritts in das magnetisierbare Material einen Südpol, an der Stelle ihres Austritts einen Nordpol. In einem homogenen Felde ist auch die Magnetisierung eine gleichförmige, d. h. die Induktionslinien verlaufen in dem Materialstab gerade und parallel zueinander und in gleichem Abstande (dies gilt streng nur in Ellipsoiden, genähert auch in langgestreckten Stäben). Die Gesamtzahl aller Induktionslinien, welche durch die Flächeneinheit eines Schnittes — senkrecht zu ihrer Richtung gelegt — hindurchtreten, heißt die magnetische Induktion; sie wird mit $\mathfrak{B}$ bezeichnet und stellt die Anzahl Induktionslinien pro Quadratzentimeter dar.

Selbstverständlich setzt sich die Gesamtzahl der Induktionslinien zusammen aus der Anzahl Kraftlinien pro Quadratzentimeter, welche von dem äußeren magnetischen Felde herrühren, und der Anzahl Induktionslinien, welche in dem Materialstab verlaufen. Bezeichnen wir letztere einstweilen mit X, so haben wir $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + X$. Es handelt sich jetzt um die Ermittlung der Größe X, zu welcher man auf folgende Weise gelangt. Ein Pol von der Stärke m sendet 4π m Kraftlinien aus, welche in dem magnetisierbaren Material auch als Induktionslinien enthalten sind. Betrachtet man die Magnetisierung als eine gleichförmige, so treten durch die Flächeneinheit des

Querschnittes $\frac{4\pi m}{q}$ [1]) Induktionslinien aus. Multipliziert man in diesem Ausdruck Zähler und Nenner mit dem Polabstand l, so hat man $\frac{4\pi ml}{q \cdot l}$; ml ist aber nach den früheren Auseinandersetzungen das magnetische Moment des Stabes (M). Wir können also jetzt schreiben $\frac{4\pi M}{q \cdot l}$; betrachtet man den Materialstab als unendlich lang, so rücken die Pole an die Enden desselben und der Polabstand ist gleich der Stablänge; $q \cdot l$ ist dann das Volumen (v) des Materialstabes und obiger Ausdruck geht über in $4\pi \cdot \frac{M}{v}$

Der Bruch $\frac{M}{v}\left(\frac{\text{Magnetisches Moment}}{\text{Volumen}}\right)$ wird die Magnetisierung (Intensität der Magnetisierung) genannt und mit $\mathfrak{J}$ bezeichnet[2]). Man hat also in der ersten Gleichung $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + X$ für X $4\pi\mathfrak{J}$ einzusetzen, d. h. die magnetische Induktion setzt sich zusammen aus der Anzahl Kraftlinien, welche von dem äußeren magneti-

[1]) Der Faktor 4π ist aus folgendem Grunde gewählt worden: ein Pol mit der Einheit des Magnetismus (vergl. S. 2) werde von einer Kugel mit dem Radius 1 konzentrisch umschlossen. Von dem Pol gehen natürlich nach allen Richtungen gleichviel Kraftlinien aus; es werden also gleiche Flächenstücke der Einheitskugel von gleichviel Kraftlinien durchsetzt. Die Feldstärke, welche der Einheitspol auf der Oberfläche der Kugel erzeugt, ist dann gleich 1. Man nimmt nun an, daß in einem magnetischen Felde von der Stärke 1 je eine Kraftlinie auf die Flächeneinheit senkrechten Querschnitts kommt. Durch die Flächeneinheit der Einheitskugel sendet der Einheitspol also je eine Kraftlinie, durch die ganze Oberfläche der Einheitskugel folglich 4π Kraftlinien. Es gehen also von einem Pol von der Stärke 1 4π Kraftlinien aus, folglich von einem Pol von der Stärke m $4\pi m$ Kraftlinien. Im Inneren eines magnetisierbaren Stabes verlaufen nun die Kraftlinien als nahezu parallele Bündel von Pol zu Pol; hat der Stab überall den gleichen Querschnitt (q), dann gehen demnach durch die Querschnittseinheit des Inneren $\frac{4\pi m}{q}$ Kraftlinien hindurch.

[2]) $\mathfrak{J}$ kann auch als magnetisches Moment pro Volumeneinheit bezeichnet werden.

schen Felde herrühren und dem 4π fachen der Magnetisierung; es ist also $\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{B}-\mathfrak{H}}{4\pi}$.

Die magnetische Induktion bezw. die Magnetisierung führt uns zu zwei weiteren wichtigen Begriffen, zur Permeabilität und zur Suszeptibilität. Magnetisierbare Materialien von gleichen Dimensionen verhalten sich in demselben magnetischen Feld nicht immer gleich; hier spielt nicht nur die chemische Natur des Materials, sondern auch die Vorgeschichte desselben (Behandlung, Bearbeitung, Erhitzung usw.) eine Rolle. Ein Stab aus Schmiedeeisen wird z. B. einen sehr viel höheren Wert für die magnetische Induktion zeigen, als ein solcher aus Gußeisen oder Nickel: man erkennt, daß die verschiedenen Materialien eine verschiedene „Durchlässigkeit" für die Kraftlinien haben. und bezeichnet dieselbe als Permeabilität oder magnetische Leitfähigkeit (μ). Die Permeabilität wird gemessen durch den Quotienten $\frac{\text{Induktion}}{\text{Feldstärke}}$; also ist $\mu = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}}$. Das Kraftlinienfeld hängt somit nicht nur von der äußeren magnetisierenden Kraft ab, sondern auch von dem Medium, welches die Kraftlinien aufnimmt. Für die Luft ist $\mu = 1$; Stoffe, welche sich leichter als Luft von Kraftlinien durchsetzen lassen, haben eine höhere Permeabilität, als der Einheitsstoff ($\mu > 1$) und werden als paramagnetisch bezeichnet. Stoffe, welche eine kleinere Permeabilität als Luft haben ($\mu < 1$), nennt man diamagnetisch. Paramagnetische Stoffe, welche besonders stark magnetisierbar sind, wie Eisen, Nickel usw. nennt man ferromagnetisch; hierauf ist später noch zurückzukommen.

Eine Vorstellung von dem Verlauf der Kraftlinien eines homogenen Feldes, in welchem sich ein paramagnetischer Materialstab befindet, erhält man durch die Fig. 3; man sieht, wie der Materialstab von den Kraftlinien leicht durchdrungen wird; sie drängen sich zusammen, ihre Dichte (Anzahl pro qcm) wird groß und damit auch die magnetische Induktion, und zwar μ-mal größer als in Luft. Man ersieht zugleich aus der Figur, daß die Kraftlinien ihren Querschnitt nicht sprungweise, sondern all-

mählich ändern: einerseits wenden sie sich schon in der Luft dem Eisen zu, andrerseits tritt ihre maximale Dichte erst im Inneren des Materialstabes auf.

Statt der Permeabilität benützt man häufig auch die Suszeptibilität[1]) oder Magnetisierungszahl (auch Magnetisierungskoeffizient genannt) ($\varkappa$); $\varkappa$ kann definiert werden als die Zahl,

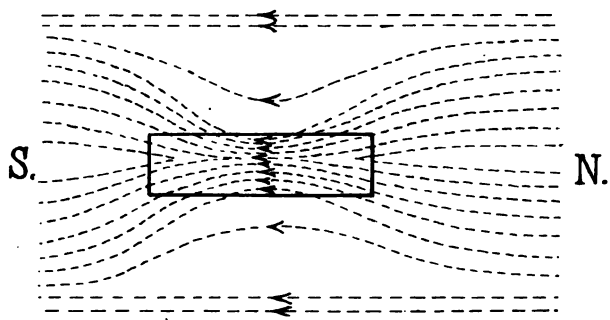


Fig. 3.

welche angibt, wie viel mal die Intensität der in einem Materialstab induzierten spezifischen Magnetisierung $\mathfrak{J}$ größer ist, als das magnetische Feld $\mathfrak{H}$. Es ist also $\varkappa = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}$; um zur Suszeptibiltät zu gelangen, bestimmt man also statt der Induktion $\mathfrak{B}$ die spezifische Magetisierung $\mathfrak{J}$. Zwischen μ und $\varkappa$ besteht die Beziehung folgender Gleichung: $\mu = 1 + 4\,\pi\,\varkappa$ bezw. $\varkappa = \frac{\mu - 1}{4\,\pi}$.

Es ist noch hervorzuheben, daß weder μ noch $\varkappa$[2]) konstante Größen für die einzelnen magnetisierbaren Materialien sind; dieselben hängen vielmehr ab von den verschiedenen Werten, die $\mathfrak{B}$ bezw. $\mathfrak{H}$ annehmen. d. h. von der in dem Materialstab erzeugten Kraftliniendichte. Man kann also magnetisierbare Stoffe in bezug auf ihre Permeabilität nur vergleichen, wenn man bei der Messung Felder von gleicher Stärke anwendet.

[1]) In deutschen Referaten französischer Arbeiten häufg in unzutreffender Weise als magnetische Empfindlichkeit bezeichnet.

[2]) Dies gilt nur für ferromagnetische Materialien, s. w. u.

Die Abhängigkeit der magnetischen Größen von der Feldstärke läßt sich am besten graphisch darstellen und veranschaulichen. Man trägt zu dem Zweck in einem Diagramm z. B. $\mathfrak{B}$ als Funktion von $\mathfrak{H}$ auf; für weiches Schmiedeeisen und für Gußeisen erhält man so die folgenden Kurvenbilder (Fig. 4). Nimmt die Feldstärke langsam und stetig zu, so wächst die Kraftliniendichte in den beiden Eisensorten zunächst sehr schnell: bei $\mathfrak{H} = 0$ ist auch $\mathfrak{B} = 0$; bei $\mathfrak{H} = 10$ ist $\mathfrak{B}$ schon auf 13000 gestiegen. Bei weiterem Wachsen von $\mathfrak{H}$ läßt die Induktion allmählich nach und schließlich tritt der sog. Sättigungs-

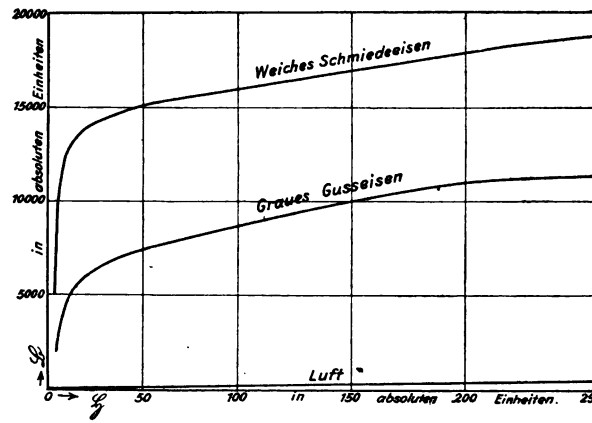


Fig. 4.

zustand ein (d. h. es wird selbst bei äußerordentlicher Steigerung von $\mathfrak{H}$ nur noch eine minimale Zunahme von $\mathfrak{B}$ erzielt). Magnetisierungskurven ($\mathfrak{J}$ als Funktion von $\mathfrak{H}$) verlaufen im Sättigungszustande der $\mathfrak{H}$-Achse parallel. Eine Permeabilitätskurve ist so beschaffen, daß μ zunächst ansteigt, dann einen maximalen Wert erreicht, um schließlich bei weiter wachsender Feldstärke wieder zu fallen.

Am lehrreichsten ist eine Kurve, welche man durch einen sogen. „magnetischen Kreisprozeß“ erhält.

Bei der Aufnahme solcher Kurven wird vorausgesetzt, daß das Material noch nicht magnetisch war, weil der bei einer be-

stimmten Feldstärke erreichte Induktionswert abhängt von dem magnetischen Zustande, in welchem sich das Material vorher befand, d. h. von seiner magnetischen Vorgeschichte. Die Versuchsbedingungen werden daher so gewählt, daß man von einer event. magnetischen Vorbehandlung unabhängig ist. Zur Ausführung eines vollständigen magnetischen Kreisprozesses wird der Materialstab in eine Magnetisierungsspule gebracht; wird nun durch kontinuierliche Änderung der Stromstärke die Feldstärke von Null an kontinuierlich gesteigert und nach Erreichung eines möglichst bis zur Sättigung führenden Wertes wieder kontinuierlich bis Null vermindert und nun nach Kommutierung des Stroms (d. h. mit entgegengesetzter Feldrichtung) genau ebenso verfahren usw., so erhält man Werte der Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der zugehörigen Induktion $\mathfrak{B}$ bezw. der Magnetisierung $\mathfrak{J}$, welche man in ein Koordinatensystem einträgt und zwar erstere in Richtung der Abszissenachse und die $\mathfrak{B}$- bezw. $\mathfrak{J}$-Werte in Richtung der Ordinatenachse. Das Resultat ist eine Kurvenschleife, wie sie in Fig. 5 dargestellt ist; hierin ist der Teil e c d f kongruent mit dem Teil f a b e, falls man nur auf der positiven und negativen Seite bis zum gleichen Maximum der Feldstärke bezw. Induktion aufsteigt. Die mittlere, zuerst entstehende Kurve o a ist die sog. jungfräuliche Kurve; sie entsteht beim erstmaligen Magnetisieren des Materials. Im übrigen gehören zu jeder Feldstärke wie das Kurvenbild zeigt, — abgesehen vom Maximum — zwei Werte der magnetischen Induktion bezw. der Magnetisierung, denn es macht offenbar einen Unterschied, ob man sich auf einem ansteigenden Ast (e c bezw. f a) oder auf dem absteigenden Ast (a b e bezw. c d f) der Kurve befindet. Es besteht also eine Tendenz, einen einmal erlangten magnetischen Zustand festzuhalten. Dieses Nachbleiben der Änderung der Magnetisierung hinter der Änderung des Feldes nennt man magnetische Hysterese[1]) (ὑστερεῖν) und die ganze Kurvenschleife a b c d a Hysteresisschleife oder -fläche.

[1]) Die Hysteresis kann man als einen Widerstand auffassen, welcher dem erregenden Felde entgegenwirkt, und zu dessen Überwindung eine gewisse Energiemenge erforderlich ist, die für den Magnetisierungsvorgang verloren ist (sog. Energievergeudung) und in dem magnetisierten Materialstab als Wärme wieder in Erscheinung tritt.

Aus der Fig. 5 geht dann ferner hervor, daß der Flächeninhalt der Hysteresisschleife im besonderen abhängig ist von dem horizontalen Abstand der beiden Kurvenäste auf der Abszissenachse; die halben Abstände (o e bezw. o f) stellen nämlich den Betrag der Feldstärke dar, welche nötig ist, um den Wert der bei der Feldstärke Null noch vorhandenen Induktion (o b bezw. o d)

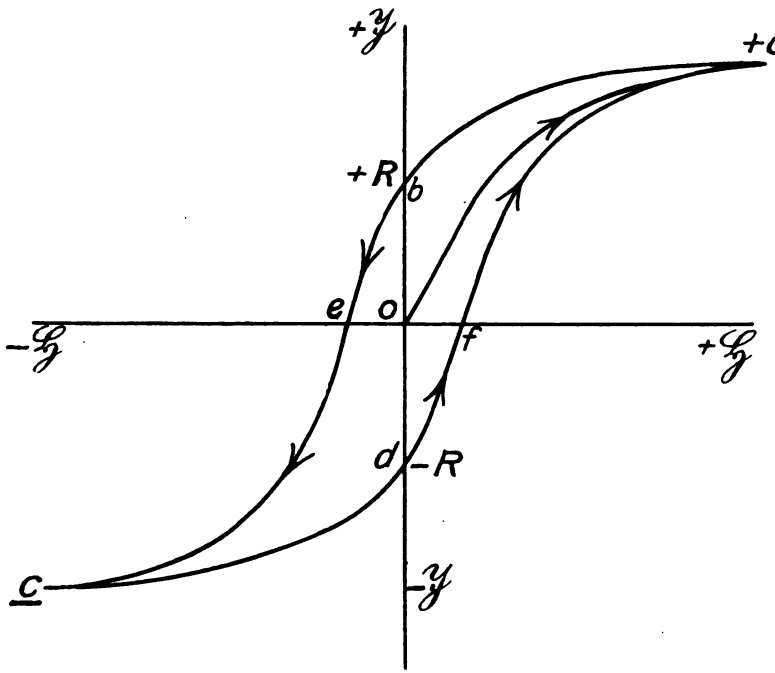


Fig. 5.

zum Verschwinden zu bringen. Diese Größe heißt die Koerzitivkraft; sie ist offenbar maßgebend für den Inhalt der Kurvenfläche und bedeutungsvoll für Materialien, welche auch als permanente Magnete wirken. Für permanent magnetische Stoffe kommt noch eine andere Größe, die Remanenz (+ R und — R) in Betracht, welche in unserem Kurvenbild durch die Ordinaten-

strecken o b bezw. o d dargestellt ist. Für den permanenten Magnetismus ist besonders das Verhältnis der Remanenz zu dem Wert der maximalen Induktion von Wichtigkeit; dazu kommt die Größe der Koerzitivkraft.

Endlich noch ein Wort über die sog. „entmagnetisierende Kraft". Befindet sich ein magnetisierbarer Stab in einer stromdurchflossenen Spule, so treten, wie aus Fig. 3 hervorgeht, Kraftlinien in den umgebenden Raum aus. Der so angehäufte freie Magnetismus übt im Inneren des Materialstabes überall eine magnetische Kraft aus; dieselbe ist aber der äußeren magnetisierenden Kraft der Spule entgegengesetzt. Die Resultante der in dem Materialstab wirksamen magnetischen Kraft muß daher kleiner sein, als das durch Rechnung (vergl. S. 3) sich ergebende Feld der Magnetisierungsspule. Diese abschwächende Wirkung der Stabenden nennt man die entmagnetisierende Kraft derselben; sie wird durchweg nur theoretisch berechnet. Die erforderliche Korrektion kann bei großen Werten des Verhältnisses von Länge zu Durchmesser des Stabes[1]) vernachlässigt werden.

Bei dem Vergleich des magnetischen Verhaltens verschiedener Elemente und von Verbindungen derselben haben sich dann einige weitere Begriffe entwickelt:

1. Spezifische Magnetisierung ($\mathfrak{S}$) = Moment pro Masseneinheit, also wenn man mit d die Dichte und mit g das Gewicht bezeichnet: $\mathfrak{S} = \frac{M}{d\,v} = \frac{\mathfrak{J}}{d}$;

2. Spezifische Suszeptibilität (χ); $\chi = \frac{\mathfrak{S}}{g} = \frac{\varkappa}{d}$;

3. Molekularmagnetismus (χ_m); χ_m = Mol. χ = Mol. $\frac{\varkappa}{d}$;

4. Atommagnetismus (χ_A) = Magnetisierung der ein Atomgewicht enthaltenden Salzmenge oder $A \cdot \chi$.

Diese Begriffe sind nach den vorangehenden Auseinandersetzungen ohne weiteres verständlich.

---

[1]) Die Länge soll mindestens das Zehnfache des mittleren Querschnittsdurchmessers betragen.

3. Magnetische Untersuchungsmethoden

Es gibt Methoden für absolute und für relative Messungen[1]). Erstere setzen eine ganz bestimmte Form des zu untersuchenden Materials voraus, und zwar ein Rotationsellipsoïd für die sog. magnetometrische Methode (auch Ablenkungsmethode genannt) oder eines Ringes für die sog. ballistische Methode. Diese Voraussetzung ist für manche Materialien, die sich nicht so leicht bearbeiten lassen, wie Eisen, Stahl, Nickel usw. nicht zu erfüllen. Manche Stoffe, von denen später die Rede sein wird, lassen sich nicht einmal in die Form eines genügend langen und dünnen Stabes[2]) bringen, da sie entweder nur schwierig zu schmelzen sind oder eine zu große Sprödigkeit besitzen.

Besondere Schwierigkeiten entstehen bei der Untersuchung von Pulvern[3]), die aber nach den Angaben von Faßbender[4]) z. T. umgangen werden können.

In diesen Fällen muß man sich mit relativen bezw. mit angenäherten Untersuchungsmethoden behelfen.

Es ist hier nicht der Ort, um auf Einzelheiten (Versuchsanordnung usw.) einzugehen; es seien daher nur in Kürze die Prinzipien der wichtigsten Methoden erörtert.

a) Die magnetometrische Methode.

Das zu untersuchende Material (in Form eines Rotationsellipsoides oder eines genügend langen Stabes) wird ostwestlich (1 Hauptlage) in eine entsprechende Magnetisierungsspule gebracht und zwar so, daß die Achse des Probestückes mit der Richtung der Spulenachse zusammmenfällt. Es werden

---

[1]) Kürzlich haben J. G. Gray und A. D. Ross besondere Apparate und Methoden zur genauen Messung der magnetischen Eigenschaften von Metallen usw. angegeben; vergl. Ann. d. Phys. [4], **33**, 1433 [1910].

[2]) Vergl. Fußnote 1 auf S. 11. Die Spule muß außerdem im Verhältnis zum Stab genügend lang sein, da sich der Stab sonst nicht in einem homogenem Felde befindet.

[3]) Vergl. Trenkle, Ber. d. phys.-med. Soc. Erlangen, **37** (1905).

[4]) Verhdlg. d. dsch. phys. Ges. **10**, 259 [1908].

nun mit steigenden Stromstärken die Ablenkungen eines kleinen Magneten in einem Magnetometer beobachtet. Die Einwirkung, welche die Spule an sich schon auf das Magnetometer haben würde, wird durch eine zweite gleichzeitig von dem Magnetisierungsstrom durchflossene Spule (sog. Kompensationsspule) aufgehoben. Aus der Größe der Ablenkung auf der Skala (s), der Entfernung der Mitte des Probestückes vom Spiegel des Magnetometers (d), den Volumen des Ellipsoides bezw. Stabes (V), dem Skalenabstand (a) und der Horizontalintensität des erdmagnetischen Feldes (H) kann dann die Mangetisierbarkeit des betreffenden Materials berechnet werden: $\mathfrak{J} = \frac{s \cdot d^3}{4 a V} \cdot H$ (hierbei ist vorausgesetzt, daß d wesentlich größer ist, als die Länge des Probestückes).

b) Die ballistische Methode.

Diese Methode beruht im Prinzip auf der Messung der Elektrizitätsmenge kurzer Stromstöße mit Hilfe eines sog. ballistischen Galvanometers; da solche Stromstöße bei jeder plötzlichen Änderung der magnetischen Induktion des Materialstabes in einer denselben umgebenden Spule, der Sekundärspule, entstehen, so wird der magnetisierende Strom der Primärspule, welche als Magnetisierungsspule Materialstab und Sekundärspule umschließt, sprungweise geändert. Die ganze Arbeitsweise wird am besten durch die in Fig. 6 wiedergegebene Skizze[1]) verständlich.

Hierin bedeuten M den Probestab, S die Sekundärspule (0,2 mm Draht), P die Primärspule (mit stärkerem Draht), E Eisenmassen zum Aufsaugen der Kraftlinien (um die entmagnetisierende Wirkung der freien Magnetpole zu paralysieren), RW den Regulierwiderstand und A das Amperemeter für den magnetisierenden Strom, K einen Stromwender (zur Entfernung des remanenten Magnetismus und zur Hervorrufung der Stromstöße im Sekundärstromkreis), G das ballistische Galvanometer und V den

[1]) Vergl. E. Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 623 [1909].

Vorschaltwiderstand für dasselbe, A S eine Eichspule[1]) (Abzweigung des Primärstroms bei T und T', Einschaltung bei O). Das Mittel aus den beim Wenden des Primärstroms hervorgerufenen größten Ausschlägen des Galvanometers gibt dann ein Maß für die magnetische Induktion des Materialstabes unter den wechselnden Feldern der Primärspule. Die magnetische Induktion berechnet sich dann nach der Formel: $\mathfrak{B} = \frac{p \cdot i_0 \cdot e}{e_0 \cdot N_2 \cdot q} 10^8$; hierbei bedeuten p die Induktion der Eichspule (vorher durch eine normale wechsel-

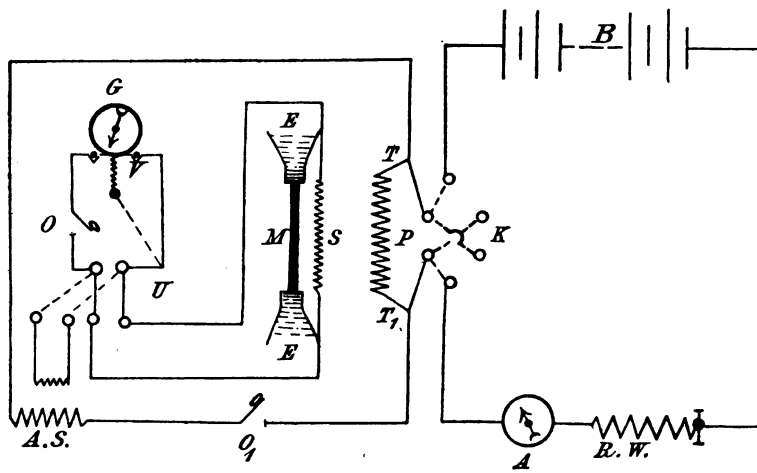


Fig. 6.

seitige Induktion bestimmt), e den Ausschlag durch die Magnetisierungsspule, e_0 Ausschlag der Eichspule, N_2 Windungszahl der Sekundärspule des Magnetisierungskreises, q den Querschnitt des Stabes und i_0 die Stromstärke der Eichspule.

Eine von R. Gans angegebene Vereinfachung dieser Methode, die sich besonders für Materialien von sehr schwacher Permeabilität bewährt hat, ist die folgende[2]). Eine mit dem

[1]) Hierdurch wird eine besondere Eichung des ballistischen Galvanometers entbehrlich.

[2]) Vgl. Wedekind, a. a. O. 626.

ballistischen Galvanometer verbundene kurze Sekundärspule befindet sich in dem homogenen Felde einer Magnetisierungsspule: es werden zwei Ausschläge beobachtet, zunächst der Stromstoß, welcher entsteht, wenn der zu untersuchende Stab bei geschlossenem Primärstrom aus dem Inneren der Sekundärspule herausgestoßen wird, sodann der Ausschlag, welcher beim Öffnen des Primärstroms entsteht. Diese einfache Methode hat den Vorzug, daß man von den Längenverhältnissen der Materialstäbe unabhängig ist. Die Berechnung der Permeabilität erfolgt nach der Formel: $\mu - 1 = \frac{e}{e_0} \cdot \frac{Q}{q}$, worin e der erstgenannte, e_0 der in zweiter Linie genannte Ausschlag ist, während Q und q die Querschnitte der Sekundärspule bezw. des Materialstabes bedeuten.

Die sog. Schlußjochmethode, welche eine spezielle Form des Materialstückes (Ring oder Ellipsoid) entbehrlich macht und

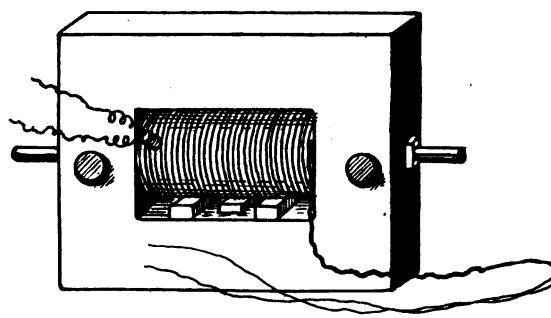


Fig. 7.

schon in der oben beschriebenen Ausführungsform der ballistischen Methode Anwendung fand, beruht auf der Aufhebung der entmagnetisierenden Kraft der Enden eines Stabes durch Verbindung derselben mittels eines sog. Schlußjoches, welches dem Durchgang der Kraftlinien nur einen sehr geringen Widerstand[1]) entgegen-

[1]) Der geringe magnetische Widerstand des Joches wird durch zweierlei erreicht; erstlich wird das Joch aus Eisen von hoher Permeabilität (z. B. aus bestem schwedischen Schmiedeeisen) hergestellt, und andrerseits wird der Querschnitt des Joches gegen den des Stabes groß genommen.

setzen darf, und so zu einem vollständig geschlossenen magnetischen Kreise[1]) führt. Der Querschnitt des Joches (vergl. Fig. 7) muß ungefähr das 100fache des Querschnitts der Stäbe sein. Die Messungen erfolgen stets auf ballistischem Wege.

Es gibt dann noch elektrodynamische und magnetooptische Meßmethoden sowie Zugkraftmethoden; zu letzteren gehören die magnetischen Wagen von du Bois und von Ewing.

c) Magnetische Wagen

Hier sei nur darauf hingewiesen, daß im allgemeinen Methoden, bei welchen die magnetische Zugkraft bezw. Tragfähigkeit zur Vergleichung und Bestimmung der magnetischen Eigenschaften benutzt wird, nicht zu brauchen sind, da man infolge des Haftens durch Adhäsion usw. unter Umständen bis zu 50 Proz. falsche Resultate erhält. In der Wage von du Bois ist dieser Übelstand vermieden: es findet nur ein Abreißen einer mit einem konischen Ende versehenen Schraube aus fast unmagnetischem und doch genügend hartem Material von einer ebenen Fläche statt[2]).

Magnetische Wagen, die auf anderen Prinzipien beruhen, sind dann noch von Curie, St. Meyer[3]), Pascal[4]) u. a. konstruiert worden; auf die Pascalsche Wage, welche sich besonders zum Messen der Suszeptibllität von festen — speziell pulverförmigen — Körpern eignet, sei hier etwas näher eingegangen.

Pascal geht aus von der Methode der Bestimmung der Suszeptibilität gelöster und flüssiger Substanzen, welche darin besteht, den von einem magnetischen Feld auf die Oberfläche

---

[1]) In einem Ring verlaufen die Kraftlinien in geschlossenen Kurven und können deshalb auch nicht in den umgebenden Raum austreten: es tritt somit auch keine entmagnetisierende Kraft auf und das Feld der Spule, welches nicht abgeschwächt wird, berechnet sich nach der früher (vergl. S. 3) angegebenen Gleichung. Schlitze wirken natürlich störend, da sich dort magnetische Pole ausbilden.

[2]) Näheres s. Elektrotechn. Zeitschr. **13**, 579 [1892].

[3]) Die sog. eisenfreie Wage ist beschrieben in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie II a, **108**, 861 [1899].

[4]) Compt. rend. **150**, 1054, 1514 [1910].

einer Flüssigkeit ausgeübten Druck durch die Störung der wagerechten Lage der Flüssigkeitsoberfläche zu messen. Dieser Druck läßt sich — um auch für feste Körper verwertbar zu sein — mit Hilfe einer Wage bestimmen. Zu dem Zwecke wird eine dünnwandige Glasröhre von 10—30 cm Länge und 8 mm lichter Weite mit der zu untersuchenden Substanz zur Hälfte angefüllt; die Röhre ist durch einen feinen Draht (oder besser noch durch einen Kokonfaden) mit dem einen Ende des Wagebalkens oder einer Wagschale einer Wage verbunden und hängt — geschützt durch ein weites Glasrohr — zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten (Fig. 8) und zwar so, daß sich die Oberfläche der Substanz im Zentrum des Feldes befindet; am unteren Ende der Röhre ist endlich eine unmagnetische Schale befestigt. Man bestimmt nun den Nullpunkt des im Gleichgewicht befindlichen Apparates, erregt das Feld und stellt durch Abänderung der Gewichte auf der Schale von neuem das Gleichgewicht her; auf diese Weise läßt sich die Stärke des durch das magnetische Feld ausgeübten Druckes (F) bis auf $^1/_{10}$ mg bestimmen. Die spezifische Suszeptibilität läßt sich dann aus dem beobachteten Drucke, dem Druck auf Wasser (F′) und der Suszeptibilität der Luft (χ_o) und des Wassers (χ') berechnen; es ist $\chi = \frac{\chi_o}{d} + \frac{F'}{F}\frac{(\chi' - \chi_o)}{\varrho}$ (hierin ist d die wirkliche und ϱ die scheinbare Dichte der Substanz).

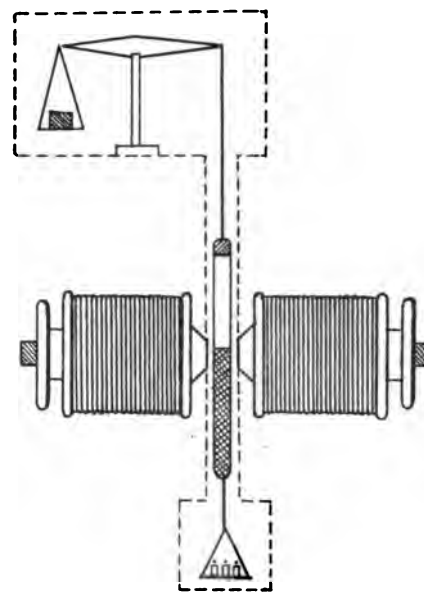


Fig. 8.

Die Curiesche Methode zur Messung der Suszeptibilität beruht auf der Anwendung einer Torsionswage[1]).

Ein verbessertes Magnetoskop, welches besonders zur Bestimmung von Umwandlungstemperaturen geeignet ist, beschrieb H. Fassbender[2]).

d) Messung der Remanenz.

Die Remanenz permanent magnetischer Materialien wird, wie schon erwähnt (S. 11) durch die Ordinatenstrecken o b bezw. od des Kurvenbildes in Fig. 5 gemessen. Für rohe Vergleiche verschiedenartiger Stoffe sind indessen auch Beobachtungen des permanenten Momentes an einem Magnetometer (am besten an einem sog. Unifilarmagnetometer) sehr bequem. Die zuvor magnetisierten Materialstäbe werden zu dem Zweck auf einem Schlitten, der auf einer kalibrierten Schiene beweglich ist, dem Spiegelmagneten genähert: die Ausschläge (Mittel der Beobachtungen vor und hinter der Spiegelfläche) werden mit Skala und Fernrohr beobachtet. Bei vergleichenden Beobachtungen ist natürlich Voraussetzung, daß die Dimensionen der Stäbe sowie die Entfernungen derselben von der Mitte der Magnetnadel stets dieselben sind. Im übrigen ergeben sich die permanent magnetischen Momente nach der Formel: $M = {}^1/_2\, r^3\, H \cdot tg\, \varphi$, worin r der Abstand des Stabes von der Nadel und φ der Ablenkungswinkel ist; H ist wieder die Horizontalintensität des Erdmagnetismus. Die permanente Magnetisierung ist dann gleich $\frac{M}{V}$ (V ist das Volumen des Stabes).[3])

---

[1]) Vergl. u. a. C. Chéneveau, Compt. rend. **150**, 1317, [1910] und Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027 [1910].

[2]) Verhandlg. d. deutsch-physik. Ges. **10**, 257 [1908].

[3]) Vergl. E. Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 629 [1909].

II. Die ferromagnetischen Materialien

1. Eisen, Kobalt und Nickel

Unter den paramagnetischen Stoffen haben die drei nahverwandten Metalle Eisen, Nickel und Kobalt von jeher eine eigenartige isolierte Stellung eingenommen. Diese drei Metalle nehmen den Magnetismus besonders leicht auf, und lange Zeit kannte man keine Materialien, die ihnen in bezug auf die Größenordnung der Magnetisierbarkeit an die Seite gesetzt werden konnten; auch der permanente Magnetismus ist in dieser kleinen Gruppe in ausgesprochener Weise vertreten. Im Vordergrund des Interesses, insbesondere für die Elektrotechnik, steht aber das Eisen, das typische magnetische Metall. Man hat daher alle Stoffe, deren Magnetisierbarkeit annähernd von der Größenordnung derjenigen des Eisen ist, als ferromagnetische bezeichnet.

Das Eisen zeigt in bezug auf die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von verschiedenen Faktoren so charakteristische Erscheinungen, die auch für die übrigen magnetischen Stoffe bedeutungsvoll sind, daß an dieser Stelle kurz hierauf einzugehen ist. Die Magnetisierbarkeit des Eisens ändert sich nämlich nicht nur mit dem geringen Gehalt an Fremdstoffen, welche bekanntlich auch sonstige Eigenschaften des Metalles, wie die Zugfestigkeit, Elastizität usw. modifizieren, sondern auch mit der Darstellungsweise, der mechanischen Behandlung bezw. Beanspruchung und der thermischen Vorgeschichte. Dazu kommt die magnetische Ungleichmäßigkeit, die ein und dasselbe Stück zeigen kann, welchem an verschiedenen Stellen Proben entnommen werden. Dies Verhalten ist wieder auf die stoffliche Inhomogenität des Materials bezw. ungleichmäßige mechanische Behandlung beim Glühen, Walzen usw. zurückzuführen[1]). Unter den Fremdstoffen, welche die Magnetisierbarkeit des Eisens (wie auch andere Eigenschaften) beeinflussen, spielt natürlich der Kohlenstoff die größte Rolle. Es hat sich gezeigt, daß die verschiedenen Eisensorten

[1]) Das gleichmäßigste Material liefert ein sorgfältig überwachter Guß.

bei schwächeren magnetisierenden Kräften und sonst gleichen Verhältnissen umsomehr temporär, aber umsoweniger permanent magnetisch sind, je weicher sie sind; die harten Eisensorten (Stahl) werden demnach besonders starke Remanenz und Koerzitivkraft zeigen und sich somit für permanente Magnete eignen[1]). Dieser wichtige Zusammenhang geht schon aus älteren Untersuchungen von Barlow (aus dem Jahre 1822) hervor, welcher bei einigen Eisensorten folgende relative Werte der temporären Magnetisierung fand:

Schmiedeeisen	100
Gußeisen	88
Stahl (weich)	66
Stahl (hart)	33
Gußstahl (weich)	74
Gußstahl (hart)	49.

Ferner fand Frau Curie, daß die Magnetisierbarkeit mit wachsendem Kohlenstoffgehalt abnimmt und, daß die Koerzitivkraft bei 1,2% Kohlenstoffgehalt, die Remanenz bei 0,5% ein Maximum hat. Die Koerzitivkräfte einiger Eisen- bezw. Stahlsorten sind die folgenden:

Schwedisches Schmiedeeisen	0,8
Gußeisen (geglüht)	4,9
Wolframmagnetstahl (ungehärtet)	27,5
Magnetstahl (gehärtet)	52,6

Zusätze von anderen Elementen zum Eisen, d. h. die Bildung geringer Mengen von Legierungen bezw. chemischen Verbindungen haben ebenfalls bemerkenswerte Einflüsse auf die Magnetisier-

[1]) Man teilt die Eisen- und Stahlsorten danach in magnetisch weiche und magnetisch harte Materialien ein; als magnetisch weich gilt ein Eisen, welches schon bei geringen Feldstärken hohe Permeabilitätswerte (bis zu 4000 Einheiten) zeigt, aber leicht wieder unmagnetisch wird. Hierher gehören Schweißeisen, Walzeisen, Flußeisen, Stahlguß u. a. Als magnetisch hart wird ein Material bezeichnet, welches erst bei hohen Feldstärken die maximale Permeabilität (höchstens 100—300) erreicht, aber hohe Remanenz und Koerzitivkraft zeigt; hierher gehören alle gehärteten Stahlsorten. Das Gußeisen nimmt annähernd eine mittlere Stellung ein.

barkeit des Eisens, doch wirken manche erst in relativ großen Prozentsätzen; hierauf ist w. u. noch zurückzukommen.

Zunächst sei noch kurz auf das Verhalten der beiden anderen ferromagnetischen Metalle, Nickel und Kobalt, eingegangen; sie sind schwächer temporär magnetisch, als Eisen, und zwar ist das Kobalt wieder stärker magnetisierbar als das Nickel. Das Maximum der Permeabilität des Nickels beträgt etwa 222 und erreicht bei einer Feldstärke von $\mathfrak{H} = 100$ einen Induktionswert ($\mathfrak{B}$) von ca. 5500 Einheiten (Schmiedeeisen zeigt schon bei $\mathfrak{H} = 10$ einen Induktionswert von 13000 Einheiten). Kobalt ist bei sehr starken Feldern ungefähr so stark magnetisch wie Gußeisen. Nickel und Kobalt sind auch permanent magnetisch, wenn auch nicht so stark, wie Eisen; die Koerzitivkraft eines Kobaltstabes (mit 2% Eisen) beträgt 12, ist also recht erheblich.

Die Abhängigkeit der ferromagnetischen Erscheinungen von der Temperatur stellt nach neueren Untersuchungen ein sehr eigenartiges Phänomen dar. Erhitzt man z. B. reines Eisen bei einer konstanten niedrigen Feldstärke, so nimmt die Permeabilität zu, geht sprungweise durch ein Maximum und sinkt dann auf Werte, die ungefähr von der Größenordnung des Paramagnetismus sind. Bei hohen Feldstärken dagegen nimmt die Permeabilität mit steigender Temperatur zuerst allmählich, oberhalb 700° schneller ab, um sich schließlich bei ca. 760° dem Werte 1 zu nähern. Bei derselben Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit verschwindet, weist auch der Gang der spezifischen Wärmen Anomalien auf; beim Abkühlen wird Wärme frei, beim Erhitzen wird Wärme verbraucht. Man schloß hieraus, daß dabei eine neue, und zwar unmagnetische Modifikation entsteht, die man β-Eisen nannte. Erhitzt man das oberhalb 760° so gut wie unmagnetisch gewordene Eisen weiter, so findet bei 910° eine weitere, viel ausgeprägtere Wärmeentwicklung statt und es entsteht das vollkommen paramagnetische γ-Eisen. Danach würden also drei Modifikationen des Eisens existieren: magnetisches α-Eisen und unmagnetisches β- und γ-Eisen. Auf die theoretischen Schwierigkeiten, die dadurch entstehen, daß das Verschwinden der Magnetisierbarkeit kein diskontinuierliches

Phänomen darstellt, kann hier nicht eingegangen werden. Die Zunahme der Permeabilität mit steigender Temperatur bei niedrigen Feldstärken (s. o.) ist sehr groß; sie erreicht Werte bis $\mu = 14000$.

Die erwähnte Diskontinuität der spezifischen Wärmen ist durch eine Theorie von P. Weiss[1]) auf rein magnetische Vorgänge zurückgeführt worden, wodurch der Unterschied zwischen α- und β-Eisen der Hauptsache nach verschwindet[2]).

2. Die Legierungen der ferromagnetischen Metalle

Nachdem wir uns nun über das Verhalten der drei ferromagnetischen Metalle orientiert haben, möge jetzt die Wirkung von Zusätzen, namentlich von anderen Metallen etwas näher erörtert werden. Hier tritt uns zum erstenmal die Frage nach dem Zusammenhang zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur entgegen. Bei den verschiedenen Eisensorten sahen wir allerdings schon den Einfluß des Gehaltes an Kohlenstoff bezw. Karbid, indem das stark temporär magnetische Schmiedeeisen nur wenige Zehntel Prozent Kohlenstoff enthält, während die permanent magnetischen Stahlsorten einen Kohlenstoffgehalt von ca. $^1/_2\,\%$ bis $2\,\%$ besitzen. Hier wirken aber noch andere Faktoren in beachtenswerter Weise mit: zunächst ist es nicht gleichgültig, ob der Kohlenstoff in gebundener Form, also als Karbid, vorliegt, oder in Form von Graphit, dann aber spielt, wie schon oben angedeutet, die mechanische und thermische Vorgeschichte, also der physikalische Zustand des Materials eine hervorragende Rolle; so wird Eisen durch Hämmern, Walzen, Ausziehen zu Draht usw. nicht nur mechanisch, sondern auch magnetisch gehärtet[3]). Von metalloidischen Verunreinigungen,

---

[1]) Physik. Ztschr. **30**, 1098 [1909].

[2]) Näheres siehe bei S. Hilpert, Ztschr. f. Elektrochemie **1910**, 390 ff.

[3]) Ewing fand z. B. daß ein Eisendraht, welcher im weichen Zustande bei $H = 2{,}6$ eine maximale Permeabilität von $\mu = 3080$ zeigte, nach einer Dehnung um 10% seiner ursprünglichen Länge nur noch eine maximale Permeabilität von 670 erreichte, aber erst bei einer Feldstärke von $\mathfrak{H} = 11$.

die im gewöhnlichen Eisen vorkommen, sind hinsichtlich ihrer Wirkung auf das magnetische Verhalten des Metalles hauptsächlich studiert worden Phosphor und Schwefel, ferner Silizium; diese Untersuchungen haben indessen vorläufig nur für Hütteningenieure ein besonderes Interesse. Sehr merkwürdig ist hingegen z. T. die Wirkung einiger Metalle, namentlich solcher, welche selbst ferromagnetisch oder doch wenigstens deutlich paramagnetisch sind. Schwermetalle wie Chrom, Molybdän und Wolfram wirken zwar ähnlich, wie Kohlenstoff, insofern als die Koerzitivkraft beträchtlich erhöht wird; Aluminium dagegen verkleinert — dem Gußeisen zugesetzt — die Magnetisierbarkeit des Eisens in beträchtlichem Maße. Sehr merkwürdig ist die Wirkung eines Metalles, welches dem Eisen sonst sehr nahe steht und selbst paramagnetisch ist, des Mangans. Setzt man dem Stahl etwa 12% Mangan zu, so erhält man eine praktisch unmagnetische Legierung[1]), ebenso ist es mit den verschiedenen käuflichen Ferromangansorten; auch remanenter Magnetismus ist selbst bei Einwirkung sehr starker magnetischer Kräfte nicht zu bemerken. In ähnlicher Weise kann man Nickel durch Zusammenschmelzen mit Chrom unmagnetisch machen[2]), und zwar beginnt diese Wirkung bei einem Gehalt von 3% Chrom und erreicht ihr Maximum schon bei 10%. Noch merkwürdiger ist aber die Tatsache, daß die Mischung zweier ferromagnetischer Metalle zu einer praktisch unmagnetischen Legierung führen kann; so fand Hopkinson[3]), daß Nickeleisen mit 25% Nickel bei gewöhnlicher Temperatur fast unmagnetisierbar ist (die Suszeptibilität betrug nur 0,032); beim Abkühlen unter 0° wird die Legierung magnetisierbar und behält diese Eigenschaft eigentümlicherweise beim Wiedererwärmen bei, um sie erst endgültig bei 580° zu verlieren. Für dieses Nickeleisen existieren also zwei verschiedene von der Temperatur abhängige magnetische Zustände. Eisennickellegierungen mit etwas höherem Nickelgehalt sind auch bei

---

[1]) Vergl. u. a. Chem. News **55**, 158 und **169**, 1887.

[2]) Ostermann und La Croix, Zeitschr. f. angew. Chem. **1889**, 550.

[3]) Proc Roy. Soc. London **47**, 23; **48**, 1 [1890].

Temperaturen über 0° unmagnetisch[1]). Das fast unmagnetische Verhalten des 25%igen Nickelstahls wurde im Zusammenhang mit der sog. Magnetostriktion gebracht. Hierüber sind folgende Tatsachen bekannt: Wird ein Eisenstab in seiner Längsrichtung magnetisiert, so verlängert er sich; wird diese Tendenz durch eine äußere Zugkraft unterstützt, so wird die Suszeptibilität erhöht; wird sie aber durch eine Druckkraft behindert, so wird die Magnetisierbarkeit verringert. Mit Zunahme der Magnetisierung des Eisens ist also Dilatation und mit Abnahme der Magnetisierung Kontraktion verbunden. Nickel zeigt nun gerade das umgekehrte Verhalten beim Magnetisieren wie Eisen: es zieht sich nämlich dabei zusammen, und zwar in gleichem Felde dreimal so stark, wie Eisen sich ausdehnt. Da nun der Elastizitätskoeffizient für Eisen und für Nickel gleich groß ist, so wird auch die Größe der wirksamen Kräfte beim Nickel dreimal so groß sein wie beim Eisen. Danach müßte sich eine Legierung von 3 Teilen Eisen und 1 Teil Nickel im magnetischen Feld weder ausdehnen noch zusammenziehen; es ist auch vorauszusehen, daß in einer solchen Eisenlegierung die Eisen- und Nickelmolekeln sich gegenseitig an der Lagerungsveränderung durch Magnetisierung behindern, d. h. daß dieselbe nicht magnetisierbar ist, was ja auch bei dem 25%igen Nickelstahl tatsächlich der Fall ist.

Neuere Untersuchungen von P. Weiss und G. Foex[2]) haben ergeben, daß die Eisen-Nickel-Legierungen — wenigstens bei hohen Temperaturen — zwei ununterbrochene Reihen von festen Lösungen bilden, die sich einerseits von Fe bis Fe_2Ni, und andrerseits von Fe_2Ni bis Ni erstrecken; die Existenz der Verbindung Fe_2Ni wurde auf rein magnetischem Wege festgestellt: es zeigte sich dabei, daß das magnetische Molekularmoment, das für Lösungen additiv ist (vergl. Abschnitt III), bei festen chemischen Verbindungen keinen additiven Charakter hat. Sehr merkwürdige Beobachtungen über die magnetischen Eigenschaften von Nickelstahlen haben dann jüngst noch S. Hilpert und E. Colver-

[1]) Osmond, Compt. rend. **128**, 304 [1899].

[2]) Arch. sc. phys. et nat. Genève, [4] **31**, 5 u. 89 [1911].

Glauert[1]) veröffentlicht. Das exakte Studium des Einflusses von hohen und tiefen Temperaturen führt zu dem Ergebnis, daß hier nicht ohne weiteres die Temperatur als solche, sondern lediglich die Bewegung (Richtung) derselben den magnetischen Zustand des Systems bedingt; der 25,4%ige Nickelstahl zeigte z. B. eine ganze Reihe magnetischer Zustände, — und zwar dauernde — deren Erreichung größtenteils lediglich von der Temperaturbewegung abhängt. Beim Erhitzen ergaben sich schwach magnetische Zustände bei 700° und 1000°, magnetische bei 900° und über 1100°. Bei —20° werden alle Zustände stärker magnetisch und zwar zunehmend mit dem Grade der Abkühlung. Das eigenartige Verhalten des Stahls zwischen 950° und —180° ist aus den Kurvenschleifen in nebenstehendem Diagramm (Fig. 9) zu ersehen; die Pfeilrichtungen entsprechen der Temperaturbewegung: es ist z. B. nicht möglich von einem dem Punkt B entsprechenden Zustande nach F zu gelangen, ohne den Weg über D-E zu nehmen usw. An der Hand des Diagrammes ist es offenbar möglich, dem 25%igen Nickelstahl jede beliebige Magnetisierbarkeit zwischen 0 und dem obersten Grenzwert zu erteilen. Die Kommutierungskurven für einige Abkühlungs- und Anlaßzustände sind in dem nächsten Diagramm (Fig. 10) zusammengestellt. Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes lassen sich also auf diese magnetischen Zustände nicht anwenden, da diese nicht allein von der Temperatur, sondern vor allem auch von der Vorgeschichte des Systems abhängen. Beim 5,9%igen Nickelstahl sind bei hohen Temperaturen Substanzen stabil, welche bei ge-

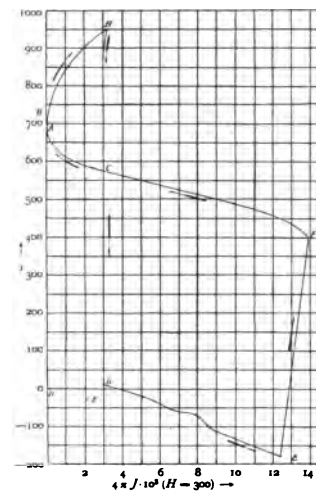


Fig. 9.

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie **17**, 750 [1911].

wöhnlicher Temperatur stark magnetisch sind. Im Gegensatz hierzu werden die magnetischen Eigenschaften des 31,1 %igen Nickelstahls durch thermische Behandlungen nicht wesentlich beeinflußt.

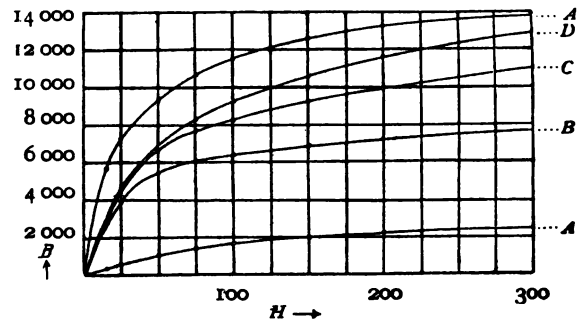


Fig. 10.

A . . . . . Ausgangszustand.
B . . . . . Kühlung auf — 30°.
C . . . . . „ „ — 110°.
D . . . . . „ „ — 180°.
A' . . . . . Anlassen auf + 450°.

Nach Reichard[1]) sollen Nickel-Kobalt-Legierungen nicht magnetisierbar sein und Legierungen von Nickel, wenig Kupfer und Zinn werden mit zunehmendem Kupfer- bezw. Zinngehalt immer schwächer magnetisierbar.

Wenn man von der Erklärung durch Magnetostriktion absieht, lassen die bisher angeführten Tatsachen schon erkennen, daß die auffallend geringe Magnetisierbarkeit von Legierungen ferromagnetischer Metalle wenigstens z. T. mit der Bildung bestimmter chemischer Verbindungen zusammenhängen muß. Es ist das Verdienst von Tamman, auf Grund seiner ausgedehnten Untersuchungen[2]) über die Konstitution der Metallegierungen auch

[1]) Annal. d. Physik **6**, 832 [1901].

[2]) Vergl. den zusammenfassenden Vortrag von G. Tamman über die neueren Ergebnisse der wissenschaftlichen Metallographie in der Ztschr. f. Elektrochemie **15**, 486 und in der Physik. Ztschr. **10**, 519 [1909]; vergl. hierzu auch die kritischen Bemerkungen auf S. 51.

Licht über die Magnetisierbarkeit der Legierungen ferromagnetischer Metalle verbreitet zu haben[1]). Zunächst zeigt sich, daß die binären Verbindungen der ferromagnetischen Metalle mit anderen Metallen fast durchweg nicht merklich magnetisierbar sind. Diesen nicht magnetisierbaren Verbindungen stehen die Mischkristalle, welche die ferromagnetischen Metalle als Lösungsmittel mit anderen Metallen bilden, als durchweg magnetisierbar gegenüber. Andrerseits sind Mischkristalle, welche als Lösungen ferromagnetischer Metalle in nicht magnetisierbaren Metallen oder Verbindungen aufzufassen sind, unmagnetisich.

Die in Betracht kommenden Verbindungen der drei ferromagnetischen Metalle sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zu welcher noch zu bemerken ist, daß Kupfer, Silber, Gold und Blei mit keinem der ferromagnetischen Metalle eine Verbindung bilden[2]).

Verbindungen der ferromagnetischen Metalle

	Fe	Co	Ni
Si	$FeSi$	Co_2Si, Co_3Si_2, $CoSi$ $CoSi_2$, $CoSi_3$	Ni_3Si, Ni_2Si, Ni_3Si_2 $NiSi$, Ni_2Si_3
Sn	Fe_xSn_y?	Co_2Sn, $CoSn$	Ni_3Sn_2, Ni_3Sn, Ni_4Sn?
Al	$FeAl_3$	$CoAl$, Co_2Al_5, Co_3Al_{13}	$NiAl_3$, $NiAl_2$, $NiAl$
Sb	$FeSb_2$, Fe_3Sb_2	$CoSb$, $CoSb_2$	Ni_4Sb_5, $NiSb$, Ni_5Sb_2, Ni_4Sb?
Bi	keine Verbindung	keine Verbindung	$NiBi$, $NiBi_3$
Mg	—	—	Ni_2Mg, $NiMg_2$
Zn	$FeZn_3$, $FeZn_7$	$CoZn_4$	$NiZn_3$

Läßt man in dieser Zusammenstellung die Verbindungen Fe_xSn_y, Ni_4Sn, Ni_4Sb und $FeZn_3$, deren magnetisches Verhalten einstweilen nicht zu ermitteln war, unberücksichtigt, so sind von allen sonst angeführten Verbindungen nur Ni_2Mg und Fe_3Sb_2 merklich magnetisierbar. Es zeigt sich also, daß durch den Prozeß der chemischen Verbindung die hohe Magnetisierbarkeit sehr er-

[1]) Vergl. Ztschr. f. physik. Chemie **65**, 73 [1909].

[2]) Über weitere Bemerkungen zu dieser Tabelle vergl. die Originalarbeit von Tamman, loc. cit. S. 74, 75.

heblich vermindert, in der Regel sogar praktisch vernichtet wird. Dagegen bleibt bei Verteilung eines nicht magnetisierbaren Metalles in einem kristallisierten ferromagnetischen Metall, also bei der Bildung eines Mischkristalles, die Magnetisierbarkeit erhalten, dieselbe kann unter Umständen hierbei sogar wachsen[1]). In der nachstehenden Tabelle sind die Konzentrationsgrenzen der Mischkristallreihen, welche die ferromagnetischen Metalle mit anderen Metallen bilden, in Gewichtsprozenten des ferromagnetischen Metalles verzeichnet. Wenn die Mischkristallreihe eines ferromagnetischen Metalles magnetisierbar ist, so ist ihrer Konzentrationsgrenze in der Tabelle das Zeichen + hinzugefügt, den seltener auftretenden Mischkristallreihen mit geringen Mengen an ferromagnetischem Metall ist, wenn sie nicht merklich magnetisierbar sind, das Zeichen — beigefügt.

Magnetisierbarkeit der Mischkristallarten ferromagnetischer Metalle

	Fe	Co	Ni
Cu	100—96,5 + 0—2,7 %?	100—91 + 0—4,5?	100—0 + zum Teil
Ag	keine	keine	100—96 +
Au	100—72 % + 0—35 % —	nicht untersucht	100—90? + 5?—0?
Si	100—80 % +	100—92,5 + 9—0 —	100—94 + 86—81 —
Sn	100—81 % +	100—96,5 +	100—85 —
Pb	keine	keine	100—98 +
Al	100—66 % + 50—41 % —	100—90,5 + 80—68 —	100—86 + 79—68,4 —
Tl	keine	keine	100—97 +
Sb	100—95? 46—41?	100—87,5	100—92,5 + 57—55 — 40—33 —
Bi	keine	keine	100—99,5 +
Cr	pseudoternär	100—0 + zum Teil	100—43 + zum Teil 42—0 —

[1]) Vgl. Lewkonja, Ztschr. f. anorgan. Chemie **59**, 293 [1908].

Es ergibt sich also die Regel, daß Mischkristalle eines ferromagnetischen Lösungsmittels magnetisierbar, die eines nicht ferromagnetischen Lösungmittels aber, auch wenn in ihnen ferromagnetische Metalle gelöst sind, unmagnetisierbar sind. Auch wenn es sich um die Mischkristalle einer Verbindung, in der das ferromagnetische Metall gelöst ist, handelt, sind diese Reihen -- der Regel entsprechend — unmagnetisierbar, wie beim Si—Ni, Al—Fe, Al—Co, Al—Ni und Sb—Ni.

Diese Regel über die Magnetisierbarkeit der Verbindungen und Mischkristalle ferromagnetischer Metalle erlauben, wenn das Zustandsdiagramm der binären Metallkombination bekannt ist, und bei der Bildung der Legierung alle Reaktionen vollständig geworden sind, die Magnetisierbarkeit der ganzen Legierungsreihe anzugeben, indem man berücksichtigt, daß die Magnetisierbarkeit vom ferromagnetischen Metall an bis zur nächsten Verbindung oder ihrem gesättigten Mischkristall reicht, oder daß alle Legierungen von der ferromagnetischen metallreichsten Verbindung oder ihrem gesättigten Mischkristall mit dem ferromagnetischen Metall unmagnetisierbar sind. Bildet das ferromagnetische Metall mit dem betreffenden Metall keine Verbindung, so sind alle Legierungen bis zum unmagnetisierbaren Metall event. bis zu dem bei der Versuchstemperatur gesättigten Mischkristall des nichtmagnetischen Metalles magnetisierbar. Eine Ausnahme von dieser Regel findet man nur dann, wenn die Temperatur, bei welcher das ferromagnetische Metall seine Magnetisierbarkeit verliert, durch das nichtferromagnetische Metall stark beeinflußt wird; in diesem Falle kann die genannte Temperatur für Mischkristalle, d. h. die an unmagnetischem Metall reichen Legierungen, unter Zimmertemperatur sinken[1]). Bei entsprechend tiefen Temperaturen müssen auch diese scheinbaren Ausnahmen verschwinden.

Diese durch mehr oder weniger qualitative Methoden gewonnenen Resultate wurden dann z. T. durch K. Honda[2])

[1]) Das ist z. B. der Fall bei den Legierungspaaren Kupfer—Nickel, Kupfer—Kobalt und Chrom-Nickel.

[2]) Annal. d. Physik [4], **32**, 1005 ff. [1910].

quantitativ weiter verfolgt. Ich greife als Beispiel die Untersuchung der Nickel-Chrom- und Kobalt-Chrom-Legierungen heraus, welche durch das nachstehende Diagramm (Fig. 11) veranschaulicht wird:

Danach nimmt die Magnetisierbarkeit des Nickels mit abnehmender Konzentration des Nickels sehr schnell und zwar ziemlich linear ab; bei nur 10% Cr ist die Legierung bei Zimmertemperatur schon so gut wie unmagnetisch. Die Magnetisierbarkeit der Kobalt-Chromlegierungen nimmt mit wachsendem Chromgehalt zuerst zu, um bei 15% Cr ein Maximum zu erreichen;

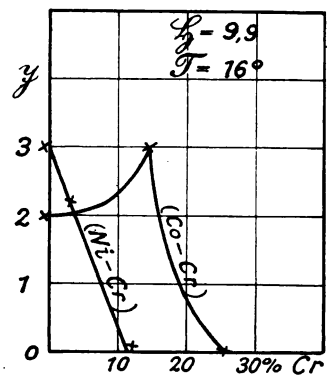


Fig. 11.

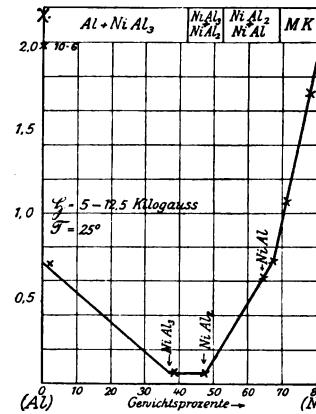


Fig. 12.

mit weiter zunehmendem Chromgehalt fällt sie aber sehr rasch ab und verschwindet bei einem Gehalt von 25% Chrom. Ein weiteres Beispiel bilden die Nickel- Aluminiumlegierungen, deren Verhalten aus vorstehendem Diagramm (Fig. 12) zu ersehen ist. In der Kurve ist die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Zusammensetzung der Legierungen von 0—80% Ni bei 25° dargestellt. Man sieht, daß die Geraden, die man durch die hierfür bestimmten Punkte legen kann, sich sehr nahe bei der Zusammensetzung, welche bestimmten Verbindungen des Aluminiums und Nickels ($NiAl_3$, $NiAl_2$, und NiAl) entspricht, schneiden. Die

Suszeptibilität der beiden Verbindungen $NiAl_2$ und $NiAl_3$ ist erheblich kleiner, als diejenige des Aluminiums.

Honda faßt seine Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

Der Ferromagnetismus der Legierungen ist in Bezug auf seine Abhängigkeit von der Konzentration dadurch bestimmt, daß er an besondere Kristallarten gebunden ist. In einer Reihe von Mischkristallen kann er durch Zusatz der nichtferromagnetischen Komponente anwachsen oder auch abnehmen; im allgemeinen ändert sich die Magnetisierbarkeit in einer solchen Reihe von Mischkristallen längs irgend einer Kurve. Die Magnetisierbarkeit in einer Legierungsreihe, die zwei Kristallarten enthält, entweder zwei magnetisierbare oder nur eine magnetisierbare, hängt im allgemeinen linear von der Gesammtzusammensetzung der Legierungen ab, soweit nicht gegenseitige Wirkungen der Kristalle aufeinander diese Geradlinigkeit stören. In einem Falle konnte gezeigt werden, daß auch der remanente Magnetismus an eine bestimmte Kristallart gebunden ist. Für den Paramagnetismus ergaben sich ähnliche Regeln.

3. Über den Einfluß der Temperatur auf die magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle und ihrer Legierungen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Magnetisierbarkeit der ferromagnetischen Metalle gestaltet sich folgendermaßen[1]):

Bei Temperaturen zwischen 0^0 und 100^0 sind wesentliche Unterschiede in der Magnetisierbarkeit nicht zu beobachten. Bei erheblicheren Temperatursteigerungen nimmt die Suszeptibilität bei kleinen magnetisierenden Kräften zu, bei großen ab. Bei sehr hohen Temperaturen verschwindet der Ferromagnetismus vollkommen, und zwar beim Eisen in der Rotglut, beim Kobalt bei etwas höherer Temperatur, während das Nickel seine Magnetisierbarkeit schon bei relativ tiefen Temperaturen einbüßt; beim Abkühlen kehrt die Magnetisierbarkeit wieder; jedoch fallen die Temperaturen, bei welchen der Magnetismus durch Erwärmen verschwindet, und diejenige, bei welcher er während des Abkühlens

[1]) Vergl. hierzu auch S. 25.

wiederkehrt, nicht immer zusammen. Beim gewöhnlichen Eisen und Stahl liegen diese beiden Temperaturen nur 10—12 Grad auseinander, und zwar liegt der erste Temperaturpunkt höher als der zweite. Bei der Umwandlung vom magnetischen in den unmagnetischen Zustand, und umgekehrt (sog. magnetischer Umwandlungspunkt) findet eine Strukturveränderung statt, welche sich zu erkennen gibt durch die bei diesen Punkten beobachteten plötzlichen Änderungen der thermoelektrischen Eigenschaften und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes; dazu kommt das Phänomen der sog. Rekaleszenz[1]), d. h. die Abkühlung erleidet bei derjenigen Temperatur, bei welcher das Eisen wieder magnetisierbar wird, eine plötzliche Unterbrechung: dabei wird Wärme frei, die Dunkelrotglut geht in Hellrotglut über und das Eisen dehnt sich plötzlich aus.

Nach neueren Untersuchungen scheint der diskontinuierliche Abfall der Magnetisierbarkeit des Eisens bei der Umwandlung von sog. α- in β- Eisen stattzufinden; es tritt dann nochmals bei der Umwandlung von β- in γ- Eisen eine weniger auffallende diskontinuierliche Änderung der Magnetisierbarkeit ein. Diese Änderungen der magnetischen Eigenschaften werden von ebenfalls diskontinuierlichen Änderungen des Wärmeinhalts, des Volumens und der elektrischen Leitfähigkeit begleitet. Zusatz von Kohlenstoff verschiebt die Temperaturen dieser Eigenschaftsänderungen und ändert deren Charakter, indem er die Umwandlungen des Eisens beeinflußt, doch bleiben die Änderungen der Magnetisierbarkeit mit den entsprechenden Zustandsänderungen verknüpft.

Die magnetische Umwandlung des Nickels vollzieht sich nach älteren Untersuchungen allmählich; als Umwandlungstemperatur (300°)[2]) ist derjenige Punkt zu nehmen, bei welchem während der Abkühlung die Umwandlung beginnt. Schon kleine Zusätze erniedrigen die Umwandlungstemperatur bedeutend[3]). Rekaleszenz wurde beim Nickel nicht beobachtet.

---

[1]) Gores Phänomen; vergl. Proc. Roy. Soc. London **17**, 260 [1869].

[2]) Vergl. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. **44**, 1888; **45**, 318.

[3]) B. Hill, Verhdlg. d. deutsch. phys. Ges. **4**, 196 [1902].

Nach neueren Untersuchungen von K. Honda[1]) mit schwachen Feldern bleibt die Magnetisierbarkeit des Nickels bis 345° ziemlich konstant, dann nimmt sie fast diskontinuierlich ab, indem sie von 348—351° auf einen ganz geringen Wert abfällt, der bis 370° langsam weiter abnimmt, um bei dieser Temperatur merklich zu verschwinden. Ob der letzte Rest der Magnetisierung der β-Form des Nickels eigentümlich ist, oder ob derselbe durch Reste von Mischkristallen der α-Form bedingt wird, bleibt einst-

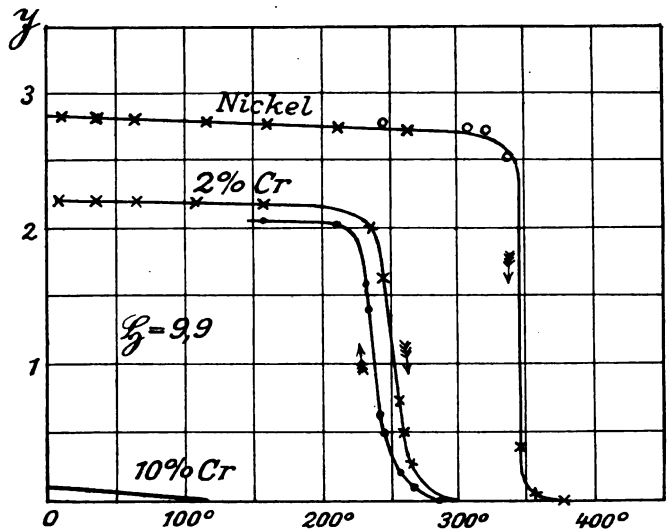


Fig. 13.

weilen unentschieden. Die Beobachtungen bei steigender und sinkender Temperatur fallen zusammen, wie aus vorstehendem Diagramm (Fig. 13) zu ersehen ist, in welchem auch die Wirkung eines Zusatzes von 2% Chrom zum Nickel verzeichnet ist; Verlust und Wiederkehr des Magnetismus gehen innerhalb eines Temperaturintervalles von ca. 40° vor sich. Auch bei den Nickel-Eisenlegierungen liegen diese beiden Temperaturpunkte relativ

[1]) Annal. d. Physik [4], 32, 1008 [1910].

weit auseinander. Eine Legierung mit 4,7% Ni- und 0,22% C-Gehalt wird z. B. bei 800° unmagnetisch und bleibt während des Abkühlens unmagnetisierbar bis 650—600°; erst hier kehren die magnetischen Eigenschaften wieder. Es sei an dieser Stelle auch an den früher erwähnten 25%igen Nickelstahl erinnert, bei welchem die beiden Temperaturpunkte um nicht weniger als 600° auseinanderliegen. Auch bei den Nickel-Eisenlegierungen haben Fremdstoffe, namentlich Kohlenstoff, Mangan und Chrom einen wesentlichen Einfluß auf die Lage des Umwandlungspunktes; sie können diesen soweit erniedrigen, daß die Legierung selbst bei niedrigen Temperaturen unmagnetisierbar bleibt[1]).

Die Magnetisierbarkeit des Kobalts nimmt bis 1070° ein wenig ab und fällt dann fast diskontinuierlich bis zu einem ganz geringen Werte ab; dieser letzte Rest verschwindet erst merklich bei 1140°. Die Erhitzungskurve stimmt in diesem Falle mit der Abkühlungskurve überein[2]). Zusatz von Chrom zu Kobalt setzt die Umwandlungstemperatur stark herab[3]) und ruft mit steigendem Chromgehalt ein immer ausgedehnteres Umwandlungsintervall hervor. Bei der Legierung mit 10% Cr findet die Umwandlung beim Abkühlen ca. 50° tiefer statt als beim Erhitzen. Die hier obwaltenden Verhältnisse werden am besten durch die in vorstehendem Diagramm (Fig. 14) wiedergegebenen Magnetisierungs-Temperaturkurven veranschaulicht.

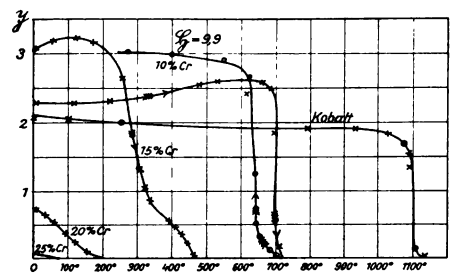


Fig. 14.

Die Einwirkung von vorübergehender Erwärmung auf die nachträgliche Magnetisierung ist wenig untersucht; bekannt ist

[1]) Vergl. L. Dumas, Compt. rend. **129**, 42 (1899).
[2]) K. Honda, Annal. d. Phys. [4] **32**, 1009 [1910].
[3]) Vergl. Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 323 [1908].

nur, daß Ausglühen Eisen magnetisch homogener macht (s. o.) und, daß das temporäre Moment eines Eisenstabes bei 0^0 durch öfteres Erwärmen auf 100^0 zunimmt (vergl. auch das auf S. 25 gesagte). Die Einwirkung vorherigen Erhitzens sowie des Abschreckens (Härtens) auf den permanenten Magnetismus des Eisens ist eine bekannte Tatsache. Auch die Hysterese kann sich mit der Temperatur ändern: eine Nickel-Eisenlegierung hat die merkwürdige Eigenschaft, bei $+ 15^0$ unmagnetisierbar, bei $- 78^0$ nicht permanent magnetisch, dagegen bei $- 188^0$ permanent magnetisch zu sein (L. Dumas).

Aus der Wirkung von fremden Metallen auf die Umwandlungstemperatur der ferromagnetischen Metalle und besonders aus der Abhängigkeit dieser Wirkung von der Struktur der Legierung schließt Tamman[1]), daß ganz allgemein der Verlust der Magnetisierbarkeit an die Umwandlung der magnetisierbaren in eine heteromorphe, nicht magnetisierbare Kristallart gebunden ist. Eine Beeinflussung der Umwandlungstemperatur der α-Formen des Eisens, Nickels und Kobalts sieht Tamman nur dann voraus, wenn in den γ-, bezw. β-Kristallen andere Metalle aufgelöst sind. Dieser Einfluß besteht in einer Erweiterung der Umwandlungstemperatur zu einem Intervall (s. o.) und in einer Verschiebung von Anfang und Ende des Intervalles gegen die Umwandlungstemperatur des reinen ferromagnetischen Metalles. Es dürfen demnach Metalle, welche in den bei höheren Temperaturen stabilen unmagnetischen Formen der ferromagnetischen Metalle unlöslich sind, keine Wirkung auf die magnetischen Umwandlungspunkte der ferromagnetischen Metalle in den Legierungen haben. Tatsächlich sind Silber, Thallium und Blei, welche in kristallisiertem Eisen der verschiedenen Formen unlöslich sind, ohne Einfluß auf die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit. Dasselbe ist für Silber, Thallium, Blei und Wismut in bezug auf Kobalt zu sagen. Beim Nickel ergaben die bisher untersuchten Metalle durchweg Mischbarkeit; doch auch für den Fall der Bildung von Mischkristallen ist in einigen Fällen die Umwandlungstemperatur

[1]) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 79 [1909].

von der Konzentration des unmagnetischen Fremdmetalles praktisch unabhängig. Hierüber gibt folgende Tabelle Auskunft, in welcher das Konzentrationsintervall der Mischkristalle angegeben ist.

	Fe	Co	Ni
Au	ohne Einfluß 100—72% Fe	nicht untersucht	ohne Einfluß 100—90% Ni
Ag	ohne Einfluß keine Mischkristalle	ohne Einfluß keine Mischkristalle	ohne Einfluß 100—96% Ni
Sn	ohne Einfluß 100—81% Fe	Einfluß 100—96,5% Co	Einfluß 100—85% Ni
Sb	—	Einfluß 100—87,5% Co	ohne Einfluß 100—92,5% Ni

Silizium beeinflußt die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit des Eisens nur wenig, erhöht diejenige des Nickels bedeutend und erniedrigt die Umwandlungstemperatur des Kobalts. Meistens wird durch Auflösen eines Fremdmetalles in dem Kristall der ferromagnetischen Metalle ihre Umwandlungstemperatur erniedrigt; in zwei Fällen ist indessen Erhöhung der Umwandlungstemperatur konstatiert worden: 4% Blei erhöhen z. B. den Umwandlungspunkt des Nickels um 5° und ein Zusatz von 10 Atomprozenten Silizium zu Nickel bewirkt sogar eine Erhöhung um ca. 600°. Jedenfalls ist die Wirkung der Fremdmetalle auf die Umwandlungstemperatur der drei ferromagnetischen Metalle als außerordentlich verschieden zu bezeichnen.

Der Einfluß der Zusammensetzung einer Legierungsreihe auf die Temperatur des Verlustes der Magnetisierbarkeit läßt sich nach Tammann[1]) an der Hand des Zustandsdiagrammes übersehen. In den Mischkristallen der ferromagnetischen Metalle werden die Umwandlungspunkte der Metalle durch den Zusatz in der Regel beeinflußt, die Temperatur, bei welcher die magnetisierbare α-Form verschwindet, sinkt oder steigt bis zum Endglied der Mischungsreihe (dem gesättigten Mischkristall), und ändert

[1]) loc. cit.

sich bei weiterem Anwachsen des Zusatzes nicht, weil dann neben dem gesättigten Mischkristall eine zweite unmagnetisierbare Phase auftritt; daher haben alle Legierungen von dem gesättigten Mischkristall im ferromagnetischen Lösungsmittel an bis zur Konzentration der nächsten Legierung homogener Struktur (Verbindung bezw. gesättigter Mischkristall) eine und dieselbe Temperatur des Verschwindens der magnetisierbaren Form. Ausnahmen bilden nur die Legierungen von Nickel mit Magnesium bezw. von Eisen mit Antimon. Sowohl die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von der Temperatur, als auch diejenige von der Konzentration der Legierungen erscheint verständlich, wenn man die hohe Magnetisierbarkeit ausschließlich den α-Formen der ferromagnetischen Metalle zuschreibt.

4. Verbindungen der ferromagnetischen Metalle mit nichtmetallischen Elementen

Die bisher wiedergegebenen Resultate der neueren Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Magnetisierung und der chemischen Natur von Legierungen der ferromagnetischen Metalle mit anderen Metallen ließen bereits erkennen, daß die hierbei auftretenden chemischen Verbindungen eine wichtige Rolle spielen, insofern dieselben eine ihrem Molekül eigentümliche Magnetisierbarkeit besitzen; diese ist durchweg wesentlich geringer als die Magnetisierbarkeit der ferromagnetischen Elemente.

Es ist somit auch zu erwarten, daß die Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen (von Kohlenstoff und Silizium, die schon früher behandelt wurden, sei hier abgesehen) ebenfalls weniger magnetisch sind, als die ferromagnetischen Metalle. Das ist auch tatsächlich der Fall; es sei nur an das Ferrioxyd Fe_2O_3 erinnert, welches selbst von ziemlich kräftigen Magneten nicht angezogen wird. In der Reihe der Oxyde des Eisens begegnen wir aber sofort einer wichtigen Ausnahme, dem Magneteisenstern oder Magnetit (Fe_3O_4), welcher von jeher als typischer Träger des Magnetismus bekannt ist. Nach Becquerel ist die spezif. Magnetisierbarkeit des Minerals etwa halb so groß wie

diejenige des Eisens[1]). Der Vergleich mit dem Stahl (glashart) ergab[2]), daß der Magnetit etwa $^1/_5$—$^2/_5$ von dem temporären Magnetismus des Stahles annimmt; dagegen ist der permanente Magnetismus bei dem Mineral größer. Der Magnetit ist für den Physiker und Kristallographen als ferromagnetischer Kristall von großem Interesse; hier kann nur auf die wichtigen Untersuchungen von P. Weiss[3]) verwiesen werden, deren Hauptergebnis ist, daß der Magnetit, obwohl er dem regulären System angehört, sich in magnetischer Hinsicht nicht isotrop verhält[4]) (die Magnetisierung ist nach verschiedenen Achsen verschieden groß). Auch der regulär kristallisierende Eisenkies (FeS_2) läßt sich nur in einer bestimmten Richtung magnetisieren. Die Magnetisierbarkeit des Pyrrhotins und des Magnetkieses ist von derselben Größenordnung wie diejenige des Magnetites; dagegen ist der permanente Magnetismus der Limonites kaum merklich. Im übrigen dürfte kaum eine natürliche oder synthetische Verbindung des Eisens, bezw. des Nickels oder Kobalts bekannt sein, welche im festen[5]) Zustande die Größenordnung der Magnetisierbarkeit der Metalle oder des Magnetites erreicht[6]).

Neuerdings ist es gelungen, einige Beziehungen zwischen der Magnetisierbarkeit und der chemischen Konstitution einiger Oxyde der ferromagnetischen Metalle aufzufinden. Die bisher bekannt gewordenen magnetischen Oxyde des Eisens leiten sich durchweg vom Eisenoxyd her, welches an sich, wie erwähnt,

---

[1]) Nach du Bois beträgt der Magnetismus des Minerals nur $^1/_4$ von dem des Eisens.

[2]) Vergl. Abt, Wied. Annal. **45**, 80 [1892].

[3]) Journ. d. Phys. **5**, 435 [1896]; Z. f. Krist. **29**, 411, 690.

[4]) Bisher wurde bei allen Betrachtungen angenommen, daß es sich nicht nur um homogene, sondern auch um isotrope Körper handelt. Magnetische Kristalle werden nach verschiedenen Richtungen verschiedenes magnetisches Verhalten zeigen, ausgenommen die regulären Kristalle, welche sich magnetisch wie isotrope Körper verhalten sollten.

[5]) Von dem eigenartigen Verhalten der Lösungen von Salzen, welche magnetische Ionen enthalten, wird später noch die Rede sein.

[6]) Abgesehen von dem neuerdings untersuchten Cupriferrit (s. w. u.).

unmagnetisch ist, während seine Verbindungen mit Basen diese Eigenschaft teilweise in hohem Maße besitzen. Diese z. T. schon in wässeriger Lösung, hauptsächlich aber im Schmelzfluß entstehenden Verbindungen, die sog. Ferrite, hat S. Hilpert[1]) systematisch untersucht in der Hoffnung, bestimmte chemische Kombinationen zu finden, deren Vorhandensein eine Grundbedingung für das Auftreten der magnetischen Eigenschaften bildet. Es handelte sich hauptsächlich um die in wässeriger Lösung entstehenden Metaferrite von der allgemeinen Formel $MeO.Fe_2O_3$.

Die Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum-, Magnesium-, Zink- und Bleiferrite sind an sich unmagnetisch und werden erst beim Glühen magnetisierbar. Weitaus stärker magnetisch sind die Verbindungen des Cupri-[2]), Kobalto- und Ferrooxydes mit Eisenoxyd und zwar fallen sie aus den Lösungen direkt in magnetischem Zustande aus; diese Niederschläge sind fast schwarz im Gegensatz zu den unmagnetischen Fällungen, welche hellrot aussehen. Alle Ferrite zeigen dieselbe Eigentümlichkeit wie das Eisen: sie werden nämlich beim Überschreiten gewisser Temperaturen unmagnetisch, woraus sich ergibt, daß die Verbindungen des Eisenoxyds stets dann magnetische Modifikationen bilden, wenn es in ihnen als Säure auftritt. Die Permeabilität des Kupferferrits ist von derselben Größenordnung, wie diejenige des Magneteisensteins; der Umwandlungspunkt liegt bei 280°. Das Kobaltferrit verliert seinen Magnetismus bei 280—290° vollständig, um ihn beim Abkühlen in der alten Stärke wieder zu erhalten. Ein eigenartiger Komplex entsteht schließlich durch Zusammensintern von Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd; derselbe ist nur bei hoher Temperatur beständig: bei langsamem Abkühlen verliert die ursprünglich stark magnetische Masse ihre Magnetisierbarkeit. Durch abermaliges Erhitzen auf 900° und darauf folgendes Abschrecken läßt sich der ursprüngliche Zustand leicht wieder herstellen; beim Schmelzen (ca. 1300°) verschwindet die Permea-

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **42**, 2248 [1909]; Verh. Dtsch. phys. Ges. **11**, 293 [1909].

[2]) Cuproferrit ist nur schwach magnetisch.

bilität[1]) wieder. Daß im Eisenoxyduloxyd die Magnetisierbarkeit nur auf der sauren Funktion des Eisenoxyds beruht, und nicht etwa auf magnetischen Eigenschaften des Eisenoxyduls, wurde durch besondere Versuche bewiesen. Im Widerspruch hierzu steht zunächst die Existenz eines magnetischen Eisenoxydes[2]) (also ohne Bindung an eine Base). Hilpert zeigte jedoch, daß das Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 die Oxydationsstufe ist, welcher das magnetische Eisenoxyd seine Eigenschaften verdankt, und formuliert die weitere Reaktion folgendermaßen:

$$(2\,FeO) + (2\,Fe_2O_3) - + O = (Fe_2O_3) + (2\,Fe_2O_3) -$$

Bei dem magnetischen Eisenoxyd findet sich also der basische und der saure Charakter derselben Substanz in einer Molekel vereinigt: es ist ein Ferriferrit. Das System ist indessen labil und geht bei hoher Temperatur unter Verlust seiner Magnetisierbarkeit in gewöhnliches Eisenoxyd über (diese Umwandlung ist zu unterscheiden von der bekannten reversiblen Modifikationsänderung, der alle magnetischen Substanzen unterworfen sind). Es existiert auch ein dem magnetischen Eisenoxyd analoger Kobaltiferrit (Co_2O_3) ($2\,Fe_2O_3$). Die Bildung beider Verbindungen (aus Eisenoxyduloxyd bezw. Kobaltoferrit) durch Oxydation erfolgt offenbar an einem Teil der Molekel, welcher als Träger der magnetischen Eigenschaften nicht in Betracht kommt. Ein anderes Eisenoxyduloxyd $2\,FeO\,.\,Fe_2O_3$ ist im frischen Zustande ganz unmagnetisch; durch allmähliche Oxydation an der Luft wird die Substanz durch Bildung von Fe_3O_4 immer magnetischer[3]).

---

[1]) Dieselbe beträgt etwa $^1/_3$ von derjenigen des Eisens; trotzdem ist die Substanz nahezu ein Isolator: ihr elektrischer Widerstand ist um das 10^{10}-fache größer, als der des Eisens.

[2]) Schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt und durch Calcinieren von gefälltem Eisenoxyduloxyd bezw. von organischen Eisensalzen gewonnen; vergl. Ann. chim. phys. [3], **69**, 223 [1863].

[3]) Durch schnelles Erhitzen der trocknen Substanz wird die Zwischenstufe — Fe_3O_4 — übersprungen. Das schwarze magnetische Oxyduloxyd und das magnetische Oxyd können sukzessive durch vorsichtige Oxydation von Ferrokarbonat gewonnen werden.

Die Magnetisierbarkeit von Eisenoxyduloxyden bleibt mit steigendem Oxydulgehalt bis zu einem Gehalt von 66% FeO ziemlich konstant und nimmt dann geradlinig ab, um bei 82% FeO ganz zu verschwinden, ein Resultat, welches auf das Vorliegen von festen Lösungen hindeutet. Eisenoxydul hat also keinen ferromagnetischen Charakter; da auch Eisenoxyd nur paramagnetisch ist, so kommt man hinsichtlich des starken Magnetismus der Eisenoxyduloxyde zu derselben Schlußfolgerung wie oben, daß derselbe nämlich auf der Vereinigung beider Komponenten beruht[1]).

Andere Verbindungen des Eisens, Kobalts und Nickels sind anscheinend bisher noch nicht quantitativ untersucht. Die Boride des Nickels und Kobalts, NiB und CoB sind nach Moissan[2]) magnetisierbar (ebenso wohl das Eisenborid FeB); es ist aber anzunehmen, daß diese Boride schwächer magnetisch[3]) sind als die ferromagnetischen Metalle. Endlich sei noch einiger Versuche über Amalgame der ferromagnetischen Metalle gedacht, weil das Ergebnis auch von chemischem Interesse ist. Während nämlich die Eisen- und Kobaltamalgame[4]) stark magnetisch sind, erwiesen sich die Nickelamalgame[5]) als nur sehr schwach magnetisierbar, ein Resultat, das dafür spricht, daß dieses Amalgam im Gegensatz zu den beiden anderen eine wirkliche chemische Verbindung darstellt. Die Kobalt- und Eisenamalgame sind deswegen bemerkenswert, weil ihre Koerzitivkräfte ganz gewaltige Werte[6]) aufweisen (bei einem 2,3%igen Eisenamalgam 370!).

Eisen- und Nickelkarbonyl sollen nach einer neueren Angabe diamagnetisch sein; auch das Ferrocyankalium ist diamagnetisch, das Ferricyankalium dagegen paramagnetisch[7]).

[1]) S. Hilpert und J. Beyer, Berichte d. dtsch. chem. Ges. **44**, 1674 [1911].

[2]) Vergl. Ann. chim. phys. [7], **9**, 272.

[3]) Bisher wurde nur die Koerzitivkraft des Eisenborides gemessen, welche kleiner ist, als diejenige des analogen Manganborides MnB; vergl. Wedekind, Zeitschr. f. phys. Chemie **66**, 628 [1909].

[4]) Vergl. Wied. Ann. **59**, 66 [1896].

[5]) Wünsche, Drude Ann. **7**, 116 [1902].

[6]) Die höchste beim Wolframstahl beobachtete Koerzitivkraft beträgt 80.

[7]) Vergl. A. E. Oxley, Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 102 [1911].

5. Ferromagnetische Verbindungen des Chroms und des Mangans (Magnetische Verbindungen aus unmagnetischen Elementen).

a) Magnetische Chromoxyde.

Aus den früheren Darlegungen geht hervor, daß bei der Kombination eines magnetischen Elements mit einem unmagnetischen und selbst zweier magnetischer Bestandteile (Eisen und Nickel) die Magnetisierbarkeit stark vermindert, event. sogar ganz vernichtet werden kann. Es liegt somit die Frage nahe, ob sich aus unmagnetischen bezw. aus para- und diamagnetischen Elementen Legierungen oder Verbindungen herstellen lassen, welche ferromagnetisch sind. Diese Frage ist zu bejahen. Die erste derartige Beobachtung, die aber anscheinend den Physikern z. T. unbekannt geblieben ist, wurde schon vor mehr als 50 Jahren von Fr. Wöhler[1]) gemacht; es ist das schwarze Chromoxyd Cr_5O_9, welches sich beim Erhitzen von Chromylchloriddämpfen bildet und so stark magnetisch ist, daß es wie Eisenfeilicht an einen kleinen Magneten springt. Das Chrommetall selbst ist nur ganz schwach paramagnetisch (spez. Suszeptibilität $\chi \times 10^6$ nach Honda $= +$ 3,7); Sauerstoff ist zwar als solcher magnetisch, verhält sich aber durchweg in seinen festen und flüssigen Verbindungen, wie ein diamagnetischer Stoff. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, die näheren Umstände der Wöhlerschen Entdeckung hier kurz zu erwähnen. Bei der Darstellung von kristallisiertem Chromoxyd durch Erhitzen von Chromylchloriddampf bemerkte der Mitarbeiter Wöhlers, der sich beim Ablösen der Oxydrinden vom Glase zufällig eines magnetischen Messers bediente, daß einzelne Teile des Oxyds stark magnetisch waren. Wöhler vermutete sofort, daß das magnetische Oxyd ein dem Magneteisenerz analoges Chromoxyd-oxydul sei; es bildet schwarze amorphe, auf der Glasfläche glänzende Rinden[2]), die beim Zer-

[1]) Lieb. Annal. **111**, 117 [1859].

[2]) Wöhler bemerkt hierzu, daß die Rinden selbst schwache Polarität zeigten.

reiben ein schwarzes Pulver geben, das lebhaft vom Magneten angezogen wird. Beim Glühen an der Luft wird es ohne Feuererscheinung grünlich und verliert seine magnetischen Eigenschaften. Wöhler schließt seine Notiz mit folgenden Worten: „es verdient in der Tat alle Beachtung, daß weder das Eisenoxydul noch das Eisenoxyd für sich magnetisch sind, aber die magnetischen Eigenschaft des in ihnen erhaltenen Metalls erlangen, sobald sie zu gleichen Äquivalenten miteinander in Verbindung treten. Noch auffallender muß dies beim Chrom sein, insofern dieses für sich nicht magnetisch ist.“ Zwei Jahre später bestätigte und erweiterte A. Geuther[1]) Wöhlers Beobachtungen; er leitete die empirische Formel Cr_5O_9 für das magnetische Oxyd ab, das er als eine Verbindung von 2 Molekülen Chromoxyd (Cr_2O_3) mit einem Molekül Chromsäure (CrO_3) betrachtete. Geuther fand bei dieser Gelegenheit, daß sich das Oxyd Cr_5O_9 auch durch vorsichtiges Erhitzen von Chromsäure bildet. Neuerdings hat J. Shukow[2]) die Untersuchung wieder aufgenommen und vor allem die Temperatur (500—510°) bestimmt, die mindestens erreicht werden muß, um magnetisches Oxyd aus Chromtrioxyd zu erhalten; die Bestimmungen des Sauerstoffverlustes (A), der Reaktionstemperatur (B) und des spez. Magnetismus (C) ergaben folgende Zahlen:

A	B	C
16,7%	510—515°	1800
14,1 „	505—510°	6800
13,8 „	515—520°	6450
13,2 „	500—510°	6600

Das Maximum der Magnetisierbarkeit entspricht also einem Sauerstoffverlust von 13,3—14,1%; ein Glühverlust von 13,6% würde mit der Formel $2\,CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ (Cr_4O_9) übereinstimmen. Der magnetische Umwandlungspunkt liegt sehr niedrig, nämlich zwischen 120—130°. Das durch Zersetzung von Chromylchlorid entstehende Oxyd (Cr_5O_9) soll etwa dreimal stärker

[1]) Lieb. Annal. **118**, 62 [1861].
[2]) Compt. rend. **146**, 1396 [1908].

magnetisch sein, als das obige Oxyd aus Chromsäure; es verliert beim Glühen nicht mehr als 3,5—4% Sauerstoff. Es gibt demnach jetzt zwei ferromagnetische Chromoxyde. Man wird wohl nicht fehl gehen in der Erwartung, daß noch andere relativ stark, magnetische Chromverbindungen existieren[1]); einstweilen kennt man verschiedene Verbindungen, die zum mindesten als stark paramagnetisch bezeichnet werden können, dazu gehören das Chromnitrid CrN[2]), das Chromborid CrB[3]) das Chromsulfürsulfid Cr_3S_4 und einige komplexe Chromisalze; Chromosalze sind schwach magnetisch, ebenso das grüne Chromsesquioxyd ($\chi = 25{,}97 \cdot 10^{-6}$).

b) Manganlegierungen

Als wesentlich fruchtbarer, wie diese Beobachtungen bei Abkömmlingen des Chroms, hat sich eine entsprechende Entdeckung von Fr. Heusler[4]) beim Mangan erwiesen; auch hier hat der Zufall glücklich mitgewirkt, wie aus folgendem Zitat aus der Heuslerschen Arbeit zu ersehen ist: . . . " ich war erstaunt, bei Bearbeitung einer von mir hergestellten Legierung von Mangan und Zinn mit einem Werkzeug, dessen magnetische Eigenschaften mir unbekannt waren, die Legierung an diesem Magneten festhaften zu sehen. Mein Erstaunen wuchs, als eine Auflösung dieser Legierung in etwa der gleichen Gewichtsmenge Kupfer ebenfalls magnetische Eigenschaften zeigte und mit gleichem Erfolg auch durch Legieren von technisch eisenfreiem Mangan-

[1]) Ein magnetisches Chromylsubchlorid $(CrO_2)_5\,Cl_6$ fand jüngst Pascal auf; vergl. Compt. rend· **148**, 1463 [1909].

[2]) vergl. Shukow Chem. Centrbl. **1908**, II, 484.

[3]) E. Wedekind und K. Fetzer, Berichte d. deutsch. chem. Ges. **40**, 301 [1907].

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 260 [1904]; D. R. P. der Isabellenhütte in Dillenburg Nr. 14458, sowie Schriften d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. zu Marburg **13**, 255 [1904]; ein Vorläufer Heuslers ist Hogg, welcher eine Legierung von Eisen, Mangan und Aluminium in den Händen hatte, welche stark magnetisch war, obwohl Mangan und Aluminium für sich das Eisen von 12 bezw. 20% an unmagnetisch machen (vergl. Chem. News **66**, 140 [1892].

kupfer mit Zinn hergestellt werden konnte. Man durfte hiernach erwarten, daß auch andere an sich unmagnetische Metalle mit Mangan bezw. Mangankupfer zu magnetisierbaren Legierungen zusammentreten würden; in der Tat, als auf gutes Glück in Mangankupfer Aluminium eingeführt wurde, erwies sich diese Legierung noch viel stärker magnetisierbar, als die erstgenannten Erzeugnisse. " . . . Andere dreiwertige Metalle, wie Arsen, Antimon, Wismut (auch Bor) gaben ebenfalls magnetische Legierungen. Die Herstelluug der magnetischen Mangan- Antimonlegierung aus den unmagnetischen Komponenten ist sogar so einfach, daß sich darauf ein einfacher Vorlesungsversuch begründen läßt. Systematisch untersucht wurden zunächst nur die Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen (Mangan-Aluminiumbronzen), und zwar unter Leitung von F. Richarz[1]) durch W. Stark, E. Haupt, E. Take, P. Asteroth, H. Fassbender und Preusser; hierbei zeigte sich sofort, daß die thermische Vorgeschichte der Legierungen eine wesentliche Rolle spielt. Diese befinden sich nach dem Guß — die aluminiumärmeren mehr als die aluminiumreicheren — in einem Zustand labilen Gleichgewichts; Erwärmen auf etwa 110° bewirkt eine künstliche Alterung und den Übergang in die stabile, dem Maximum der Magnetisierung entsprechende Modifikation. Diese beträgt etwa $^2/_3$ von derjenigen des Gußeisens. Bei gleichem Mangangehalt nimmt die Magnetisierbarkeit mit steigendem Aluminiumgehalt zu bis zu dem Maximum, das erreicht ist, sobald auf 1 Atom Mangan 1 Atom Aluminium kommt, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Prozente		Atom-Verhältnis	Induktion $\mathfrak{B}$ für $\mathfrak{H}$ =			
Mn	Al	Mn : Al	20	40	100	150
28,1	3,6	3 : 0,8	unmagnetisierbar			
27,7	5,7	3 : 1,25	schwachmagnetisch			
25,9	9,6	3 : 2,25	2220	2670	3200	3470
26,5	14,6	3 : 3,2	4500	4850	5380	5550
24,4	13,8	3 : 3,4	3580	4075	4645	4900

[1]) Inaugural-Dissertationen der Marburger Universität.

Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen, welche ca. 20% und weniger Mangan und ca. 6% und mehr Aluminium enthalten, sind nach Heusler und Richarz[1]) in geschmiedetem Zustande — bei Rotglut in Wasser oder Quecksilber abgeschreckt — zunächst vollkommen unmagnetisch (Zustand a). Wenn man sie dann in siedendem Toluol oder Xylol einige Stunden altert, wird schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht; die Hysteresis ist minimal (Zustand b). Läßt man hingegen das rotglühende Schmiedestück langsam erkalten, so hat es unmittelbar nach dem Erkalten polare Eigenschaften und wird bei nachfolgendem Altern in fast dem gleichen Maße magnetisierbar, wie bei a, besitzt aber eine um so stärkere Hysteresis, je langsamer es die Umwandlungstemperatur beim Erkalten durchlaufen hatte (Zustand c). Durch mehrfache Wiederholung dieser Operationen können diese Bronzen anscheinend beliebig oft in eine der drei Modifikationen übergeführt werden. Die bei langsamer Abkühlung entstehenden komplizierten Aggregate (Zustand c) folgen nur mit größerer Reibung den magnetischen Kräften („unvollkommen elastisch"), die nach dem Abschrecken vorhandenen einfacheren Aggregate (Zustand b) dagegen mit geringer oder gar keiner Reibung („vollkommen elastisch").

Die magnetischen Eigenschaften der Manganaluminiumbronzen[2]) bleiben erhalten, wenn noch andere an sich unmagnetische Metalle zugefügt werden; Blei steigert sogar die Permeabilität und bewirkt zudem eine wesentliche Herabsetzung der Umwandlungspunkte; so sinkt z. B. der Umwandlungspunkt einer 16% Mn und 8% Al enthaltenden Bronze durch den Bleizusatz von ca. 160° auf ca 60°. Bei den Manganzinnkupferlegierungen liegt die maximale Magnetisierbarkeit anscheinend bei dem Verhältnis

[1]) Ztsch. f. anorg. Chemie **61**, 265 [1909].

[2]) Bemerkenswert ist, daß die Bronzen ein sehr geringes elektrisches Leitvermögen besitzen, welches aber beim Übergang vom ungealterten in den gealterten, stark magnetischen Zustand auf das $1^1/_2$fache steigen kann. Auch der Hall- und thermomagnetische Effekt ist bei den Manganbronzen stark ausgeprägt, sogar etwas stärker, als beim Eisen, obwohl die Bestandteile der Legierungen die Effekte nur schwach erkennen lassen; vgl. Zahn und Schmidt, Verhdlg. deutsch. physik. Ges. **9**, 98 [1907].

von drei Atomen Mangan zu einem Atom Zinn. Hier finden sich schon überall Andeutungen dafür, daß die magnetischen Eigenschaften an die stöchiometrische Zusammensetzung der Mangankombination gebunden sind bezw. daß bestimmte chemische Verbindungen des Mangans die Träger des Ferromagnetismus sind. Heusler vergleicht auch schon die oben erwähnten stark magnetische Mangan-Aluminium-Kupferlegierung mit einer Salzlösung, in welcher das Kupfer als Lösungsmittel, die Kombination gleicher Atome Mangan und Aluminium als gelöstes Salz anzusehen sei. Tatsächlich liegen die Verhältnisse natürlich in einer solchen aus drei Metallen gebildeten Legierung komplizierter. Daß man überhaupt aus derartigen Beobachtungen nicht mit Sicherheit auf das Vorhandensein einer in den angegebenen Verhältnissen zusammengesetzten Verbindung in der festen Lösung schließen kann, geht aus einer Arbeit von G. Hindrichs[1]) hervor, welcher die Mangan-Aluminiumlegierungen mit Hilfe der thermischen Analyse untersuchte und dabei fand, daß Legierungen mit 100—25% Aluminium unmagnetisch sind (die von Heusler in seinen Bronzen angenommene Verbindung MnAl würde 35,2% Al verlangen). Dagegen zeigten Legierungen von 25—15% Al schwache Suszeptibilität, welche bei 15% ein Maximum erreichte und bei 10% nicht mehr nachweisbar war. Die einzigen wirklichen Verbindungen[2]) von Aluminium und Mangan entsprechen den Formeln $MnAl_3$ und Mn_3Al. Später wollten Heusler und Richarz (loc. cit.) obige Angabe über die hypothetische Verbindung MnAl lediglich auf die aus 30%igem Mangankupfer mit Aluminium hergestellten Schmelzen bezogen wissen; diese Legierungen werden nicht mehr als Lösungen von AlMn in Kupfer aufgefaßt, vielmehr soll das Molekül, welches als Träger der magnetischen Eigenschaften betrachtet wird, Aluminium in chemischer Bindung mit Mangan- und Kupfer-Atomen enthalten, und zwar so, daß auf ein Aluminiumatom drei Atome der anderen Metalle entfallen ($Al_x M_{3x}$)[3]).

[1]) Ztschr. f. anorg. Chemie 59, 416 [1908].

[2]) Ausserdem wurden früher als Mangan-Aluminium-Verbindungen beschrieben: Mn_2Al_3, Mn_3Al_7 und $MnAl_4$.

[3]) worin M = Cu bezw. Mn.

c) Magnetische Manganverbindungen.

Die ersten bestimmten chemischen Verbindungen des Mangans, welche magnetochemisch untersucht wurden, waren die Boride. Es zeigte sich hier, daß nicht so sehr die Natur der zweiten Komponente für die magnetischen Eigenschaften entscheidend ist, als die stöchiometrische Zusammensetzung. Bor und Mangan bilden nämlich zwei wohldefinierte Verbindungen[2]), entsprechend den Formeln MnB bezw. MnB_2, von welchen das Monoborid (MnB) stark ferromagnetisch ist und als der eigentliche Träger des Magnetismus in den Manganborschmelzen (vergl. S. 45) zu betrachten ist, während das Diborid (MnB_2) keine merklichen ferromagnetischen Eigenschaften hat. Unter den Bormanganschmelzen mit steigendem Borgehalt zeigt die 12%ige Schmelze die höchste Permeabilität, obwohl dem ferromagnetischen Monoborid ein Borgehalt von 16,6% entspricht. Diese Unstimmigkeit ist auf die Anwesenheit von geringen Mengen MnB_2 im MnB zurückzuführen, die den Magnetismus in merklicher Weise herunterdrücken. Der naheliegende Vergleich mit dem Eisen konnte zunächst nur mit pulverförmigem Material[3]) ausgeführt werden: die Resultate, die nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen wurden, sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

	Magnetometrisch (Wedekind)			Ballistisch (Binet du Jassoneix)		
Ampère	0,76	2,0	3,3	0,11	0,19	0,25
MnB	90	163	187	30	60	85
Fe[3])	175	288	322	70	130	160
Quotient	**0,52**	**0,56**	**0,58**	**0,43**	**0,46**	**0,53**

[1]) Binet du Jassoneix, Compt. rend. **139**, 1209 [1904]. Bull. Soc. Chim. de France [3], **35**, 102 [1906]; Compt. rend. **142**, 1336 [1906]; E. Wedekind, Berichte d. deutsch. chem. Ges. **38** 1228 ff. [1905], **40**, 1260, 3851, [1907]; Ztschr. f. physik. Chemie **66**, 614 [1909].

[2]) Messungen mit Pulvern sind bekanntlich nicht genau. (Vergl. S. 12).

[3]) Das Eisen wurde in Form von Ferrum reductum angewandt.

Trägt man die angewandten Stromstärken als Abszissen, die Skalenausschläge des Magnetometers als Ordinaten in ein Diagramm ein, so zeigen die beiden Kurven einen gleichmäßigen — zur Sättigung strebenden — Verlauf; die Manganboridkurve verläuft nur entsprechend flacher. Mit kompaktem Material, dessen Dimensionen allerdings noch ziemlich ungünstig waren, erhielt Wedekind folgende Zahlen:

Ampère	0,6	1,0	2,0
MnB	42	72	160
Fe	156	270	601
Quotient	0,27	0,27	0,27

Der Vergleich der kompakten Materialien[1]) gestaltet sich also wesentlich ungünstiger, als im pulverförmigen Zustande: auch ist das Material von der Sättigung noch weit entfernt.

Ähnliche Zusammenhänge, wie bei den Boriden, zeigten sich dann auch bei anderen magnetisierbaren Manganverbindungen. Heusler bezeichnete z.B. Phosphormangan — ohne eine Angabe über die prozentische Zusammensetzung zu machen — als unmagnetisch. Tatsächlich sind die beiden bestimmten Verbindungen Mn_5P_2 und Mn_3P_2, die Wedekind und Veit[2]) darstellten, deutlich magnetisierbar[3]), wenn auch nicht so stark, wie das Borid MnB. Später erkannten Zémczuzny und Efremow[4]) mittels der thermometrischen Analyse die Verbindung Mn_5P_2 als das hauptsächlichste Manganphosphid; demselben kommt auch das Maximum der Magnetisierbarkeit zu, sodaß das Phosphid Mn_5P_2 als der Träger des Magnetismus in den Phosphormanganschmelzen

---

[1]) Die definitiven Messungen werden weiter unten in Zusammenhang mit den Beobachtungen über die übrigen Manganverbindungen besprochen werden.

[2]) Berichte d. dtsch.-chem. Ges. **40**, 1266 [1907].

[3]) Nach Hilpert und Dieckmann hat das Manganphosphid einen auffallend niedrigen Umwandlungspunkt (gegen 24°), sodaß sich die Umwandlung bequem demonstrieren läßt (vergl. S. 53).

[4]) Ztschr. f. anorg. Chemie **57**, 241 [1908].

zu betrachten ist. Enthalten letztere weniger als 10 Atomprozente Phosphor, so sind sie nicht merklich magnetisch; ebenso nimmt die Magnetisierbarkeit ab bei Schmelzen, welche mehr als 28 bis 30 Atomprozente Phosphor (Mn_5P_5 entspricht 28,6%) enthalten. Ähnliche Verhältnisse scheinen bei den Kombinationen des Mangans mit dem Arsen zu herrschen. Heusler bezeichnet Manganarsen ganz allgemein als magnetisch, während ein von Wedekind[1]) dargestelltes Arsenid, welches ungefähr der Zusetzung MnAs entsprach, keine deutlichen magnetischen Eigenschaften besaß. Dasselbe verliert beim Erhitzen Arsen und geht in eine magnetisierbare Verbindung[2]) Mn_2As über.

Jüngst haben dann S. Hilpert und Th. Dieckmann[3]) die reine Verbindung MnAs nach einem neuen Verfahren dargestellt; dieselbe zeigt relativ stark magnetische Eigenschaften, welche jedoch schon bei 40—50° in reversibler Weise verschwinden. Messungen über die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von dem Arsengehalt ergaben ein Maximum bei der Zusammensetzung MnAs. Die etwas schwächer magnetische Verbindung Mn_3As_2 verliert ihre Magnetisierbarkeit ungefähr bei derselben Temperatur wie das Arsenid MnAs. Sehr auffallend ist die Tatsache, daß die beiden Eisenarsenide FeAs und $FeAs_2$ ganz unmagnetisch sind. Von besonderem Interesse ist das Wismutid[4]) MnBi, da das Wismut das am stärksten diamagnetische Element ist: es erwies sich als ziemlich stark magnetisch. Merkwürdig ist, daß schon ein geringer Mangangehalt genügt, um ein deutlich magnetisches Wismutmetall zu erhalten: Wismut (ebenso Antimon), das nur $^1/_4$% Mangan enthält, wird bereits von einem kräftigen Hufeisenmagneten angezogen.

Vielfach bearbeitet sind bereits die Legierungen bezw. Verbindungen des Mangans mit dem Antimon. Wie schon erwähnt, beobachtete Heusler zuerst die Magnetisierbarkeit derselben.

---

[1]) Berichte d. dtsch. chem. Ges. **44**, 2669 [1911].

[2]) Manganarseniat ist ebenfalls magnetisch.

[3]) Berichte d. dtsch. chem. Ges. **44**, 2378 [1911].

[4]) Wedekind und Veit, Berichte d. dtsch. chem. Ges. **44**, 2665 [1911].

Dann stellte Wedekind[1]) eine nach der Formel MnSb zusammengesetzte Verbindung mittels des aluminothermischen Verfahrens dar. Dieselbe erwies sich als die am stärksten temporär magnetische Manganverbindung (soweit diese bisher quantitativ untersucht sind). Später hat Williams[2]) in einer Untersuchung über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silizium und Zinn mittels der thermischen Analyse das Antimonid MnSb als das Endglied einer Reihe von Mischkristallen angesprochen[3]). Die thermische Analyse zeigt außerdem nach Williams zwei bestimmte chemische Verbindungen an, Mn_2Sb und Mn_3Sb_2, von welchen die letztere weniger magnetisierbar sein soll, als die erstere. Beide haben aber eine geringere Permeabilität als das Antimonid MnSb.

Die spezif. Magnetisierung bezw. die Permeabilität der beiden Antimonide MnSb und Mn_2Sb, des Borides und des Phosphides bestimmte Wedekind[4]): hierdurch wurde ein Vergleich mit dem Eisen (Schmiedeeisen) bezw. Kobalt möglich, der in Fig. 15 gra-

---

[1]) a. a. O. **40**, 1266 [1907].

[2]) Ztschr. f. anorgan. Chemie **55**, 6 [1907].

[3]) In bezug auf diesen Widerspruch sei noch folgendes bemerkt: die thermische Analyse läßt nur dann sichere Resultate erwarten, wenn die Metalle in erstarrtem Zustande nicht ineinander löslich sind. Sind aber die Kristalle ineinander löslich, so sind die Ergebnisse unsicher; zwar sollten Schmelz- und Erstarrungsintervalle auftreten, aber in manchen Fällen kristallisieren die Legierungen (z. B. beim System Fe-Ni) wie einheitliche Verbindungen, ebenso, wenn bei kontinuierlichen Mischkristallreihen Maxima, Minima und Wendepunkte auftreten. Obwohl ein sicheres Kriterium fehlt, wird man in letzterem Fall Verbindungen anzunehmen haben, namentlich bei einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung. Ein ähnlicher Fall liegt auch bei dem Antimonid MnSb vor. Das Bestehen einer wirklichen Verbindung wird zudem sehr wahrscheinlich gemacht dadurch, daß das Antimonid durch Rückstandsanalyse gewonnen wird mit Mitteln, welche unveränderte Komponenten sicher entfernen mußten; dazu kommt die Existenz der analogen Verbindung MnAs (s. o.). Ähnliche Schwierigkeiten bietet übrigens das Eisensilizid Fe_2Si, das sowohl als Verbindung, als auch gesättigter Mischkristall aufgefaßt wurde.

[4]) Ztschr. f. physik. Chemie **66**, 624 [1909].

phisch dargestellt ist (die $\mathfrak{H}$-Werte sind als Abszissen, die Magnetisierungswerte $\mathfrak{J}$ als Ordinaten aufgetragen).

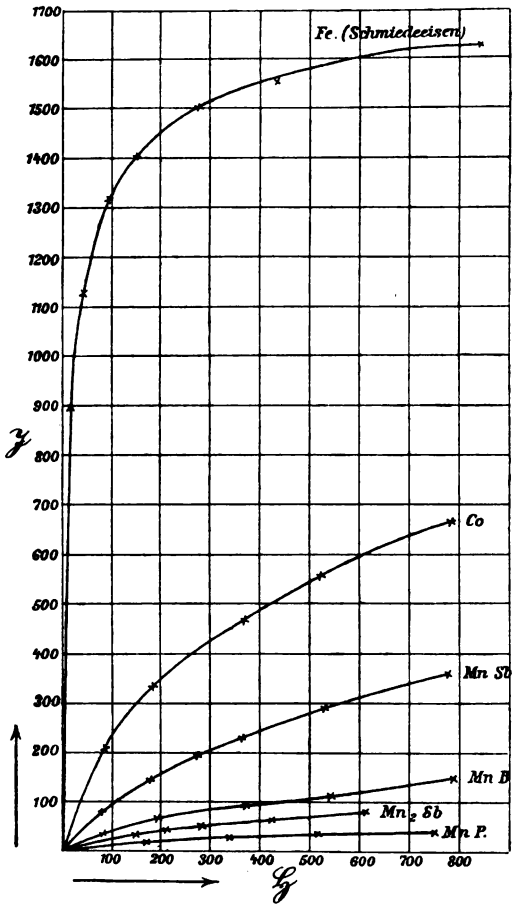


Fig. 15.

Die höchste Magnetisierung zeigt das Antimonid MnSb, die schwächste das Phosphid, den zweiten Platz nimmt das Borid ein, allerdings in erheblichem Abstand von MnSb; dann erst

folgt die Verbindung Mn_2Sb. Nicht völlig durchschmolzenes Kobalt[1]) ist nur $2^1/_2$ mal so stark magnetisch als die Verbindung MnSb. Der Vergleich mit dem Prototyp der magnetischen Metalle mit dem Eisen gestaltet sich dadurch unübersichtlich, daß letzteres nach seiner Zusammensetzung und seiner thermischen bezw. mechanischen Vorgeschichte die verschiedenste Permeabilitätsgrade zeigt. In obigem Diagramm ist Schmiedeeisen zum Vergleich gewählt, welches sämtliche Manganverbindungen erheblich an Magnetisierbarkeit übertrifft. Etwas günstiger für letztere gestaltet sich ein Vergleich mit dem Gußeisen, welches $10^1/_2$ mal so stark magnetisch ist, wie das Antimonid MnSb. Die größte Differenz besteht für das Phosphid, das 29 mal schwächer magnetisch ist als Gußeisen.

Kürzlich haben Hilpert und Dieckmann[2]) die magnetischen Umwandlungspunkte des Phosphides, Arsenides, Antimonides und Wismutides bestimmt und gefunden, daß sich die Temperaturen, bei welchen die Magnetisierbarkeit verschwindet, in derselben Reihe ordnen, wie die Atomgewichte der mit Mangan verbundenen Elemente, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

MnP	18—26°
MnAs	40—45°
MnSb	320—330°
MnBi	360—380°

Phosphid und Arsenid werden auch noch oberhalb der kritischen Temperatur von einem starken Elektromagneten angezogen; sie gehen also in einem stark paramagnetischen Zustand über.

In bezug auf die permanente Magnetisierbarkeit bezw. die Koerzitivkraft[3]) der ferromagnetischen Manganverbindungen ist

---

[1]) Da keine Garantie gegeben war, daß die Stäbe völlig durchschmolzen waren, wurde eine Kobaltstange aus gestoßenem Metall unter denselben Bedingungen geschmolzen, wie die übrigen Materialien und zugleich nach verschiedenen Methoden gemessen. Danach sind die gefundenen Werte eher zu niedrig, als hoch.

[2]) Berichte d. dtsch. chem. Ges. **44**, 2831 [1911].

[3]) Wedekind, loc. cit.

folgendes bisher bekannt: diejenigen Verbindungen, welche relativ schwach temporär magnetisch sind (MnB und Mn_2Sb) behalten nach dem Magnetisieren ihre Pole und haben eine Koerzitivkraft, welche nicht nur bedeutend größer ist, als diejenige der magnetisch-weichen Eisensorten, sondern sogar Gußeisen und Wolframmagnetstahl in dieser Beziehung übertrifft. Die größte Koerzitivkraft besitzt das Borid (33,4); es folgen Mn_2Sb mit 30,9 und MnSb mit 8,2. Die Koerzitivkraft des Phosphides ist nicht meßbar. Hier liegt also eine Eigenschaft vor, durch welche sich gewisse Manganverbindungen vor dem Eisen auszeichnen. Die permanente Magnetisierung derselben ist allerdings kleiner als diejenige des Stahls, aber beim Borid doch recht erheblich: gewöhnlicher Stahl ist nur etwa doppelt so stark magnetisch als das Manganborid, aus welchem sich brauchbare Magnetnadeln herstellen lassen. Die permanente Magnetisierung des Antimonides ist ungefähr halb so groß, wie diejenige des Borides, aber immer noch größer als die Remanenz des weichen Eisens. Die Polarität des Borides wird durch Erhitzen verringert und verschwindet bei 450° vollständig[1]). Man kann danach magnetisch weiche und magnetisch harte Manganverbindungen unterscheiden, welche sich zueinander verhalten, wie weiches Eisen zum gehärteten Stahl. Die Mangan-Antimonlegierungen sind dann ferner noch studiert worden von H. Fassbender[2]) und besonders von K. Honda[3]), welcher das vollständige Magnetisierungsdiagramm (vergl. Fig. 16) der

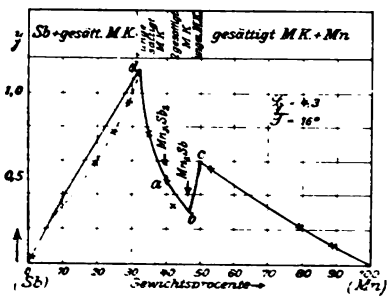


Fig. 16.

[1]) Nach erneutem Magnetisieren tritt eine geringe Erhöhung des permanenten Magnetismus ein, die anscheinend allmählich wieder verschwindet.

[2]) Verhdlg. deutsch. physik. Ges. **10**, 256 [1908].

[3]) Annal. d. Phys. [4] **32**, 1018, [1910].

Manganantimonlegierungen aufnahm. Wie aus der Kurve zu ersehen ist, wechselt die Struktur zwischen 31,2 bis 50,5% Mn dreimal, indem zwei Verbindungen je zwei Reihen von Mischkristallen bilden; diese sind zwischen 40,7 und 47,8% Mn von einer Lücke unterbrochen, in der die Legierungen aus Konglomoraten zweier gesättigter Mischkristalle bestehen. In Analogie mit dem Verhalten der Legierungspaare Co-Sb, Co-Sn und Co-Cr[3]) wächst zuerst die Magnetisierung, und zwar durch Aufnahme von Antimon in der kristallisierten Verbindung Mn_3Sb_2, bis der Punkt d („Antimonid MnSb") des gesättigten Mischkristalls erreicht ist, um dann abzunehmen; etwas Ähnliches gilt wahrscheinlich für die Verbindung Mn_2Sb (Punkt b), welche mit dem Mangan Mischkristalle bildet. Punkt c ist wieder ein gesättigter Mischkristall. In den Gebieten zwischen 50,5 und 100% Mn (Legierungen aus Mangan und dem Mischkristall mit 50,5% Mn) und zwischen 0 bis 31,2% Mn (Legierungen aus Antimon und dem Mischkristall mit 31,2% Mn) ändert sich die Magnetisierbarkeit fast linear. Über die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur ist Folgendes anzuführen: Die Verbindung Mn_3Sb_2 wird bei 315° vollständig unmagnetisch und zwar in kontinuierlicher Weise (also im Gegensatz zu den ferromagnetischen Metallen Kobalt und Nickel, vergl. S. 33 u. 34); für das Antimonid MnSb erhöht sich die Umwandlungstemperatur auf 330° (vergl. S. 53). Die Verbindung Mn_2Sb und der gesättigte Mischkristall c (vergl. Fig. 16) verlieren ihre Magnetisierbarkeit bei 315°. Honda hat schließlich die Abhängigkeit des noch bei höheren Temperaturen (550°) vorhandenen Paramagnetismus von der Konzentration untersucht. Wie aus Fig. 17 zu ersehen ist, verläuft die Suszeptibilitätskurve zunächst geradlinig und steil bis 31,2% Mn (Antimonid MnSb), um dann zunächst fast ebenso steil zu fallen.

Von Interesse sind schließlich noch die Mangan-Zinnlegierungen, an denen ja zuerst die Magnetisierbarkeit von Legierungen unmagnetischer Metalle entdeckt wurde. Die ersten Messungen wurden mit Legierungen von Zinn mit dem 30%igen

[3]) vergl. K. Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 293 [1908].

Mangankupfer des Handels ausgeführt[1]). Dann untersuchte Williams[2]) das Zustandsdiagramm der Mangan-Zinnlegierungen und fand unter den Strukturelementen die Verbindungen MnSn, Mn_2Sn un dMn_4Sn; die Legierungen mit 92—7% Mn erwiesen sich als magnetisch. Nach Honda[3]) ändert sich die Magnetisierung bei denjenigen Legierungen, welche nur zwei Kristallarten aufweisen, als Funktion der Konzentration (vergl. das Diagramm in Fig. 18) linear, und zwar verschwindet sie bei der Konzentration des gesättigten Mischkristalles mit 92% Mn, da die mangan-reicheren Mischkristalle unmagnetisch sind; der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt bei der Zusammensetzung der Verbindung Mn_4Sn, welche somit am stärksten temporär magnetisch ist (aber

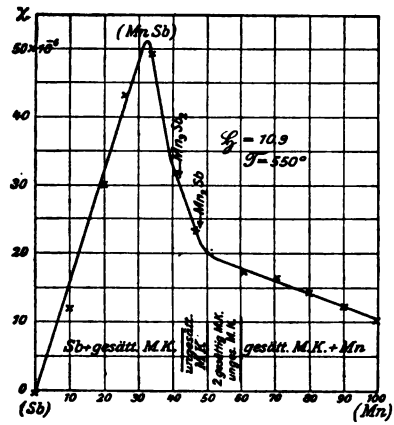


Fig. 17.

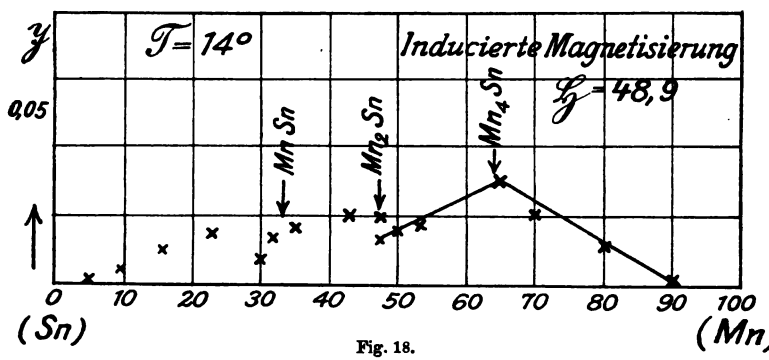


Fig. 18.

[1]) E. Haupt, Schriften d. Marburger Gesellschaft **1904**, 267.
[2]) Ztschr. f. anorg. Chemie **55**, 24 [1907].
[3]) Annal. d. Physik [4], **32**, 1025 [1910].

wesentlich schwächer, als die. Manganaluminiumbronzen, das Antimonid und Borid). Die Manganzinnlegierungen zeigen ferner einen relativ starken remanenten Magnetismus, welcher von 92% Mn an mit steigendem Zinngehalt ziemlich gleichmäßig zunimmt und bei der Konzentration der Verbindung Mn_4Sn (64,9% Mn) ein sehr steiles Maximum erreicht, dann fällt die Remanenz wieder gleichmäßig mit der Konzentration ab, und verschwindet in der Nähe der Konzentration der Verbindung Mn_2Sn (48% Mn). Der

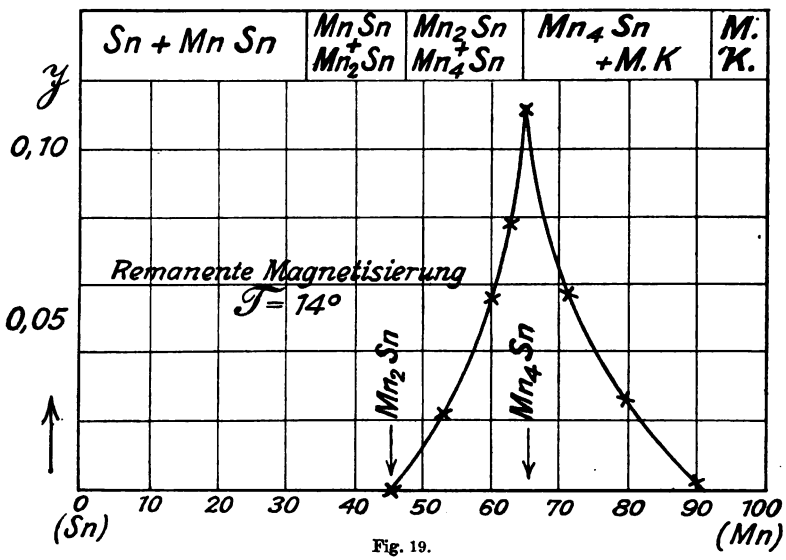


Fig. 19.

remanente Magnetismus kommt also lediglich der Verbindung Mn_4Sn zu (vergl. das Diagramm in Fig. 19). H. Fassbender[1]) untersuchte dann noch Manganzinnlegierungen in pulverförmigem Zustande nach vierstündigem Altern in siedendem Toluol und fand das Maximum der Magnetisierbarkeit bei 65,3% Mn (also auch ungefähr der Verbindung Mn_4Sn entsprechend). Die Manganzinnlegierungen haben einen Umwandlungspunkt bei 375°.

[1]) Verhdlg. d. deutsch. Physik Ges. **10**, 259 [1908].

Auch gasförmige[1]) Elemente vermögen mit dem Mangan magnetische Verbindungen zu liefern: Mangandioxyd ist z. B. schwach magnetisch. Deutlicher ausgeprägt ist diese Eigenschaft bei den Mangannitriden: nach Wedekind und Veit[2]) nimmt die Magnetisierbarkeit der Manganstickstoffkombinationen mit steigendem Mangangehalt zu, entsprechend den Formeln der Nitride Mn_3N_2, Mn_5N_2 und Mn_7N_2; letzteres ist relativ stark magnetisch, zeigt auch nach dem Magnetisieren Pole, besitzt also remanenten Magnetismus.

Schließlich wurden auch noch einige Verbindungen des Mangans mit zweiwertigen nichtmetallischen Elementen untersucht[3]), und zwar das Sulfid, das Selenid und das Tellurid MnTe; sie erwiesen sich als wesentlich schwächer magnetisch, als die früher erwähnten Manganverbindungen mit dreiwertigen

---

[1]) Die Wirkung des Wasserstoffs konnte nicht studiert werden, da anscheinend ein Manganhydrid nicht existenzfähig ist; im Wasserstoffstrom erhitztes Metall ist nur schwach magnetisch. Wird dieses aber im Sauerstoffstrom oxydiert, so erweist sich dieses Oxyd stärker magnetisch, als Metallpulver, welches direkt im Sauerstoffstrom oxydiert wurde (Wedekind und Veit a. a. O. **41**, 3769 [1908]). Sehr interessant ist die später von P. Weiss und Kamerlingh Onnes (Journal de Physique 1910, Juli, S. 12) festgestellte Tatsache, daß das an sich schwach paramagnetische Manganmetall (aus Manganamalgam) nach dem Schmelzen im Wasserstolfstrom deutlich ferromagnetisch wird: die maximale Magnetisierung ist ungefähr 100mal schwächer als die des Eisens und die Koerzitivkraft ist etwa 10mal so stark als diejenige eines guten Stahls. Das Mangan existiert also anscheinend in zwei Zuständen, einem paramagnetischen und einem ferromagnetischen. Man kann annehmen, daß sich von letzterer Modifikation die ferromagnetischen Manganverbindungen ableiten, wofür auch die Tatsache sprechen würde, daß diese sich mit Vorliebe bei hohen Temperaturen bilden; hierher würde jedenfalls das oben erwähnte stark magnetische Oxyd gehören.

[2]) Berichte d. dtsch. chem. Ges. **41**, 3769 [1908]; vergl. auch J. Shukow (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 457 [1908]), welcher die Mangannitride als Absorptionsverbindungen auffaßt.

[3]) E. Wedekind und Th. Veit, Berichte d. dtsch. chem. Ges. **44**, 263 [1911].

Elementen (Borid, Antimonid, Wismutid usw.). Auch das Silizid Mn_2Si ist kaum magnetisierbar[1]). Das kompakte Mangansulfür wird beim Erhitzen magnetischer, eine Eigenschaft, die auch dem natürlichen Schwefelmangan, dem Alabandin, zukommt. Die Differenz in der Magnetisierbarkeit von Verbindungen des Mangans mit dreiwertigen Elementen einerseits, und mit zweiwertigen andererseits ist groß genug, um die Vermutung zu begründen, daß das Mangan in ersteren dreiwertig ist und in diesem Zustande besonders geneigt ist magnetische Eigenschaften zu entwickeln.

6. Magnetische Vanadiumverbindungen.

Überblickt man das bisher beschriebene Beobachtungsmaterial, so kommt man zu folgendem vorläufigen Ergebnis: Die Elemente, welche entweder als solche oder in Gestalt von Legierungen bezw. von bestimmten Verbindungen ferromagnetisch sind, finden sich an einer ganz bestimmten Stelle des periodischen Systems vereinigt, und zwar am Ausgang der vierten Horizontalreihe, es sind die Elemente vom Atomgewicht 52,1 bis zum Atomgewicht 59: Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel. Nach den Erfahrungen, die man in den letzten Jahren mit Verbindungen des Chroms und Mangans gemacht hat, lag daher die Vermutung nahe, daß das links vom Chrom stehende Vanadium ebenfalls gewisse magnetisierbare Verbindung bildet[2]). Diese Annahme bestätigte sich[3]): das Metall selbst ist allerdings nur schwach paramagnetisch (spezifische Suszeptibilität $\chi \times 10^6 = +1{,}5$); dagegen ist das Vanadmonoxyd VO deutlich magnetisierbar ($\chi = 50{,}064 \cdot 10^{-6}$). Mit zunehmenden Sauerstoffgehalt werden die Oxyde (V_2O_3, V_2O_4, V_2O_5) immer schwächer magnetisch; das Pentoxyd ist kaum noch magnetisierbar ($\chi = 0{,}861 \cdot 10^{-6}$). Frisch dargestelltes fein verteiltes Vanadiummetall wird daher beim Liegen an der Luft magnetisierbar (gleichzeitig nimmt die Dichte ab), verliert dann aber beim Glühen im Sauerstoffstrom

[1]) Das Carbid Mn_3C ist schwach magnetisch.

[2]) Vergl. E. Wedekind Ztschr. f. physik. Chemie **66**, 631 [1909].

[3]) E. Wedekind und C. Horst, Chemik. Ztg. **35**, 1099 [1911].

seinen Magnetismus. Die Sulfide (VS, V_2S_3 und V_2S_5) verhalten sich umgekehrt: mit steigendem Schwefelgehalt nimmt die Magnetisierbarkeit zu, wenn auch nicht in so ausgesprochenem Maße, wie in der Reihe der Oxyde. Auch das Vanadiumnitrid (ebenso das Karbid und das Silizid) zeigt magnetische Eigenschaften. Im allgemeinen scheint aber die Magnetisierbarkeit wesentlich geringer zu sein, als bei den Manganverbindungen; auch wurde bisher keine Vanadiumverbindung gefunden, die ungefähr so stark magnetisch wäre, wie die Chromoxyde Cr_4O_9 und Cr_5O_9 (vergl. S. 42 u. 43). Es ist vorauszusehen, daß das links vom Vanadium stehende Titan ebenfalls schwach magnetische Verbindungen bildet.

Es sei an dieser Stelle schon darauf hingewiesen, daß Cupriverbindungen — auch komplexe — durchweg deutlich magnetisch sind, obwohl reines Kupfermetall schwach diamagnetisch ist. Cuproverbindungen sind meistens entweder sehr schwach paramagnetisch oder diamagnetisch, so daß man aus einem geeignet gewählten Gemenge von Cupri- und Cuproverbindungen erstere mit Hilfe eines starken Elektromagneten auslesen kann[1]). Von einigen weiteren z. T. stark paramagnetischen Elementen bezw. Verbindungen wird noch in dem Abschnitt „Para- und diamagnetische Materialien“ die Rede sein.

III. Magnetismus gelöster Salze.

Das magnetische Verhalten in Wasser gelöster Salze der Metalle der Eisengruppe und einiger anderer Elemente ist fast ausschließlich von Physikern z. T. schon vor längerer Zeit eingehend studiert worden, und zwar in erster Linie von G. Wiedemann[2]) und von Quincke[3]), ferner von du Bois und Lieb-

[1]) Unveröffentlichte Versuche von E. Wedekind; die Magnetisierbarkeit vieler Cuprisalze ist schon länger bekannt und durch neuere Messungen von Pascal bestätigt worden.

[2]) Wiedemann, Elektr. III, 955ff.

[3]) Wied. Annal. **24**, 347 [1885].

knecht[1]), St. Meyer[2]) (z. T. in Verbindung mit G. Jäger), Königsberger[3]), R. H. Weber[4]) u. a. Zur Messung der Magnetisierbarkeit gelöster Salze bedient man sich hauptsächlich der Quinckeschen[5]) Methode unter Verwendung des sog. „magnetischen Manometers“[6]).

Die wichtigste Frage, die sich zuerst bei der Untersuchung von Lösungen erhebt, ist, welchen Einfluß Konzentration und Lösungsmittel haben. Der Magnetismus der meisten Salze ist nun dem Prozentgehalt der wässerigen Lösungen proportional. Da Wasser an sich diamagnetisch ist, so kann man die Lösungen derart verdünnen, daß dieselben unmagnetisch („magnetisch inaktiv“) sind, wie aus folgendem Beispiel[7]) zu ersehen ist:

$MnCl_2$

spez. Gewicht	$\times 10^6$
0,9992	— 0,837
1,0010	— 0,418
1,0028	— 0,127
1,0040	— 0,000
1,0054	+ 0,182
1,0445	+ 6,819

[1]) Annal. d. Phys. **1**, 189 [1900].

[2]) Annal. d. Phys. **1**, 668 [1900]; vergl. Ber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. Bd. **106** [1897].

[3]) Annal d. Phys. **1**, 175 [1900].

[4]) Annal. d. Phys. [4], **19**, 1056 [1906].

[5]) G. Quincke, Wied. Annal. **24**, 369 [1885].

[6]) Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem U-Rohrartigen Gefäß, das auf der einen Seite zu einem Reservoir für die magnetische Flüssigkeit erweitert ist und auf der anderen Seite in ein kapillares Steigrohr übergeht, welches nach Längenmaßen kalibriert ist. Bringt man letzteres in ein quer gerichtetes Feld, so steigt (oder fällt) das Niveau. Die magnetische Steighöhe dient dann zur Berechnung der Suszeptibilität. Die Magnetisierbarkeit von Lösungen kann auch mit der Pascal'schen Wage (vergl. S. 17) bestimmt werden.

[7]) du Bois, Wied. Annal. **35**, 154 [1888].

Bei gleicher Konzentration kommt es nur auf den Metallgehalt an; wenn man also als Abszissen den Gehalt an Grammmolekeln, als Ordinaten die Suszeptibilitäten einträgt, so erhält man für jedes Metall nur eine gerade Linie, wie aus nachstehendem

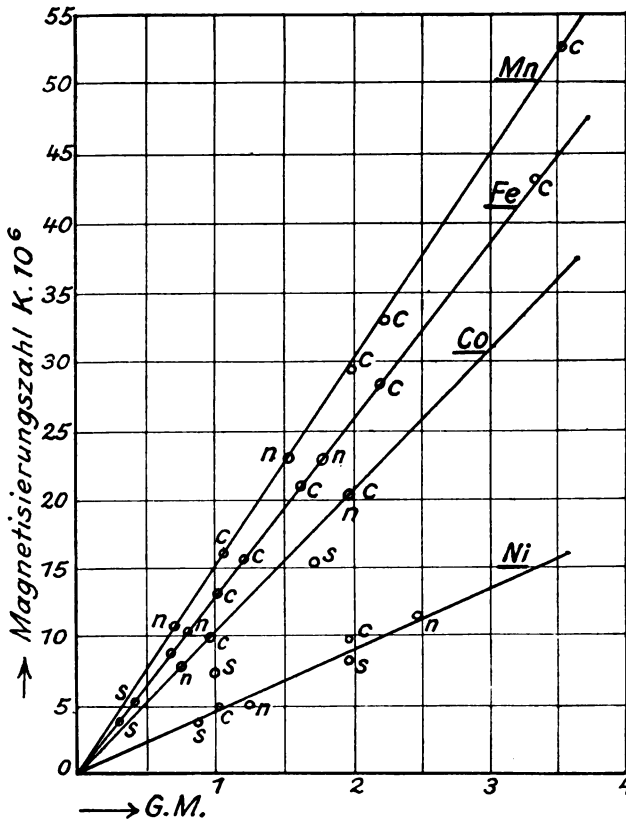


Fig. 20.

Diagramm (Fig. 20) zu ersehen ist, in welchem c Chlorid, s Sulfat und n Nitrat bedeuten. Der spezif. Magnetismus ist ferner — falls keine Volumenänderung oder andere außergewöhnliche Erscheinungen auftreten — vom Lösungsmittel unabhängig. G. Wiedemann stellte dann noch folgende Gesetze auf:

1. Der Molekularmagnetismus[1]) analog zusammengesetzter Salze ein und desselben Metalles mit verschiedenen Säuren ist nahezu derselbe, dagegen ist der Molekularmagnetismus der Ferri- und Ferrosalze verschieden, ebenso der Cupri- und Cuprosalze. Der Magnetismus ändert sich also mit der Konstitution bezw. mit der Wertigkeit des Metallions.

2. Addivität der Magnetismen binärer Verbindungen, solange die Konstitution der Atomgruppierung erhalten bleibt[2]).

3. Der Molekularmagnetismus der festen, kristallwasserhaltigen Salze ist nahezu derselbe, wie der der gelösten Salze, dagegen weicht er für die wasserfreien Salze ab.

4. Bei gleichen chemischen Eigenschaften eines Metallatoms in der Molekel verschiedener Verbindungen ist auch der Atommagnetismus[1]) der gleiche.

5. Der Molekularmagnetismus der meisten Hydroxyde weicht von dem der entsprechenden Salze nur wenig ab, dagegen ist derselbe bei kolloid gelösten Oxyden (und auch bei wasserfreien Oxyden) viel kleiner (z. B. bei dem Hydrosol des Ferrihydroxydes nur $^1/_5$ von dem der Ferrisalze, beim geglühten Eisenoxyd sogar nur $^1/_8$).

Für die Werte der Atommagnetismen in den Salzen der vier Hauptmetalle fanden G. Jäger und St. Meyer[3]) folgende merkwürdige Reihe:

Ni	$\chi_a \cdot 10^6$	= 2·2,5	C. G. S.	
Co	„	= 4·	„	„
Fe	„	= 5·	„	„
Mn	„	= 6·	„	„

[1]) Über die Definition von Molekular- und Atommagnetismus vgl. S. 11.

[2]) Für Lösungen gilt ferner das additive Gesetz, daß die gelösten Stoffe und das Solvens zu der resultierenden Suszeptibilität je den ihrer Verdünnung entsprechenden Betrag beitragen. Enthält eine Lösung vom spez. Gew. s im ccm p Gramme eines Salzes von dem Molekularmagnetismus χ_m, ist M das Molekelgewicht des Salzes, und ist $\varkappa_w$ schließlich die Suszeptibilität des Lösungsmittels, so ergibt sich die Suszeptibilität der Lösung ($\varkappa$) zu $\varkappa = \frac{p}{M}\chi_m + \left(\frac{s-p}{s}\right)\varkappa_w$, da $\frac{s-p}{s}$ das dem Solvenz zukommende Volumen in einem ccm der Lösung bedeutet.

[3]) Annal. d. Phys. **63**, 89 [1897].

Einige seltene Erden, wie Erbiumoxyd u. a., gaben noch viel größere Werte. Sieht man von letzteren zunächst ab, so kommen wir zu dem höchst bemerkenswerten Ergebnis, daß die Rangordnung der ferromagnetischen Metalle in gelösten bezw. kristallwasserhaltigen Salzen eine andere ist, als bei den freien Elementen und ihren binären Verbindungen im festen Zustande: das Mangan, welches im freien Zustande nur schwach paramagnetisch, in Gestalt verschiedener binärer Verbindungen schwächer ferromagnetisch ist, als Eisen, Nickel und Kobalt, steht in der Reihe der Salze an der Spitze. Die Zahlen verschiedener Beobachter stimmen allerdings z. T. wenig überein, auch variiert ein und dasselbe Metall nicht unerheblich in verschiedenen Verbindungen[1]): ganz abgesehen davon, daß in obiger Reihe der Unterschied zwischen Ferro- und Ferrisalzen nicht berücksichtigt ist. Am zuverlässigsten dürfte dürfte die Reihenfolge sein, welche du Bois, Liebknecht und Wills auf Grund der Methode der unmagnetischen Lösungen (vergl. S. 61) aufgestellt haben; nach abnehmenden Werten ergab sich folgende Rangordnung: Eisen (als Ferrisalz), Mangan, Eisen (als Ferrosalz), Kobalt, Chrom, Nickel, Kupfer. An das Kupfer oder das Nickel wird sich vermutlich noch das Vanadium anschließen[2]). Hierzu ist zu bemerken, daß Ferrieisen und Mangan nur einen ganz geringen Unterschied aufweisen, so daß an der eigenartigen Stellung des Mangans nichts geändert wird. Sehr interessant ist auch die Verschiebung des Chroms in derselben Richtung: es ist zwischen Kobalt und Nickel eingerückt, während das Chrommetall nur schwach paramagnetisch ist und bisher auch nur wenige ferromagnetische binäre Verbindungen geliefert hat. Hier gibt es offenbar noch manches aufzuklären,

---

[1]) Die Atomsuszeptibilität des Kations hat zwar den Haupteinfluß auf die Molekularsuszeptibilität der Verbindung, ein bestimmter Wert läßt sich offenbar aber nicht streng angeben.

[2]) Nach Messungen von St. Meyer (a. a. O. Bd. 109) an einem nicht definierten Vanadiumchlorid ergibt sich nachstehende Reihenfolge:

$$V : Ni : Cr''' : Fe'' : Co : Fe''' : Mn'' = 1/2 : 2 : 2\,1/2 : 3 : 4 : 5 : 6.$$

und es ist zu erwarten, daß unter Berücksichtigung unserer derzeitigen Kenntnisse über den Zustand der Salze in wässerigen Lösungen diese dankbare Aufgabe in absehbarer Zeit gelöst wird. Die Verschiebung der Reihenfolge[1]) ist jedenfalls nur so zu verstehen, daß die Magnetisierbarkeit der ferromagnetischen Metalle beim Übergang in den Ionenzustand[2]) in ganz anderer Weise beeinflußt wird, als diejenige der verwandten paramagnetischen Metalle, Mangan und Chrom.

Daß die Magnetisierbarkeit mit der Wertigkeit eines Metalles veränderlich ist, wurde nicht nur bei den Ferro- und Ferrisalzen beobachtet, sondern auch bei den Chromo- und Chromisalzen, und zwar liegen nach Quincke[3]) die Verhältnisse hier umgekehrt: Chromosalze sind stärker magnetisierbar als Chromisalze. Beim Mangan lagen bis vor einiger Zeit nur Messungen über Manganosalze vor. R. H. Weber[4]) hat dann neuerdings auch die Magnetisierbarkeit der Manganisalze untersucht, in der Erwartung, dieselbe größer zu finden, als bei den Manganosalzen[5]); der Befund führte indessen zu dem entgegengesetzten Resultat: die Manganisalze sind zwischen den Chromi- und Manganosalzen einzureihen.

Bemerkenswert ist schließlich die schon oben angedeutete hohe Magnetisierbarkeit der Salze einiger seltener Erdmetalle; der

---

[1]) Ordnet man die Metalle nach dem Atomgewicht, so steigt die molekulare Suszeptibilität von Chrom zu Mangan und Eisen und fällt dann zu Kobalt, Nickel und Kupfer ab.

[2]) Die Tatsache, daß kristallwasserhaltige Salze sich verhalten, wie Lösungen der Salze läßt auf eine Wirkung der Ionen schließen, und erinnert an die Farbengleichheit mancher kristallwasserhaltiger Salze und der zugehörigen Lösungen.

[3]) Vergl. Wied. Annal. **24**, 347 [1885].

[4]) Ann. d. Physik [4] **19**, 1056.

[5]) Von der Vermutung ausgehend, daß das Mangan in den stark magnetischen Mangan-Aluminiumbronzen dreiwertig sei in Hinblick auf Heuslers Annahme, daß eine Verbindung MnAl das Maximum der Magnetisierbarkeit repräsentiert (vergl. hierzu S. 47).

Molekularmagnetismus für Erbium wird z. B. zu $\chi_m \cdot 10^6 = +38{,}2$ angegeben[1]); danach würde Erbium in obiger Reihenfolge noch vor dem Eisen zu stehen kommen! (ebenso das Gadolinium, ferner das Samarium vor dem Kobalt, das Neodym vor dem Nickel und das Cer vor dem Kupfer!) Auch hier müßten neue Untersuchungen mit ganz reinen Materialien eingreifen, die jetzt ja eher zu haben sind wie früher. Auf das magnetische Verhalten der seltenen Erden im festen Zustande werde ich noch im nächsten Abschnitt zu sprechen kommen.

Neuerdings hat P. Pascal die Beziehungen zwischen den magnetischen und chemischen Eigenschaften komplexer Eisensalze untersucht, und zwar zunächst an Lösungen von Ferrizyankalium, Natriumferripyrophosphat und Natriumferrimetaphosphat zum Vergleich mit einer Ferrichloridlösung von gleichem Eisengehalt. Es zeigte sich, daß die Rückkehr zu den gewöhnlichen Ferrisalzen bei Zerstörung des Komplexes von einer Zunahme des Paramagnetismus begleitet ist[2]). Dann wurden auch Kobalt-, Chrom- und Kupfersalze herangezogen; es ergab sich folgende Regel: jedesmal, wenn in einer wässerigen Lösung das Metallion eines Salzes mit seiner Valenz in ein komplexes Ion oder in eine kolloide Verbindung übergeht, beobachtet man eine Abnahme der den Diamagnetismus des Wassers übersteigenden para- bezw. diamagnetischen Eigenschaften des einfachen Metallions; es kann sogar eine Umkehrung des Magnetismus eintreten, z. B. beim Übergang vom Kobaltochlorid zum Luteokobaltchlorid[3]). Besondere Eigentümlichkeiten zeigen manche sauerstoffhaltige Metallradikale, welche die Rolle eines Anions oder Kations spielen: in allen Fällen, in denen ein einfaches metallisches Kation in ein sauerstoffhaltiges Anion übergeht, z. B. $Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow MnO_4'$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4''$ usw. erfolgt eine beträchtliche Abnahme der Magnetisierbarkeit, ähnlich wie bei dem Übergang in ein komplexes Ion[4]). In vielen

---

[1]) St. Meyer, Wied. Ann. **68**, 325 [1899].
[2]) Vergl. Compt. rend. **147**, 56 [1908].
[3]) a. a. O. **147**, 242 [1908].
[4]) a. a. O. **147**, 742 [1908].

Fällen sind die chemischen und magnetischen Eigenschaften so eng miteinander verknüpft, daß jede Veränderung der ersteren eine Verschiebung der letzteren in gleichem Sinne zur Folge hat[1]).

IV. Die para- und diamagnetischen Materialien

Die ferromagnetischen Körper waren bisher nur als eine besondere Gruppe unter den paramagnetischen Stoffen gekennzeichnet worden, welche wiederum den diamagnetischen Stoffen gegenüberstehen. Tatsächlich sind die Erscheinungen, welche kräftig magnetisierbare und nur schwach magnetisierbare Stoffe darbieten, nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden, insofern als sekundäre Erscheinungen, wie Nachwirkung und Remanenz bei jenen eine entscheidende Bedeutung haben, bei diesen aber ganz fehlen. Schon hieraus ergibt sich die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen stark magnetischen und schwach magnetischen Stoffen, und man würde eigentlich unter Berücksichtigung der Haupteinteilung zu vier Klassen von Stoffen kommen, wenn die eine nicht vollkommen fehlte, nämlich die Klasse der stark diamagnetischen Stoffe. Abgesehen von der prinzipiellen Gegensätzlichkeit zeigen die schwach magnetischen und schwach diamagnetischen Stoffe so viele Analogien[2]), daß eine gemeinschaftliche Besprechung sich durchaus rechtfertigt.

Für die paramagnetischen Stoffe empfindet man zunächst die Notwendigkeit einer präziseren Abgrenzung von den ferromagnetischen Stoffen; wo hört der Ferromagnetismus auf und wo fängt der Paramagnetismus an?[3]) Abgesehen von dem oben

---

[1]) Vergl. Ann. Chim. et Phys. [8] **16**, 520 [1908].

[2]) Bei den para- und diamagnetischen Stoffen ist z. B. die Form ohne Einfluß auf die Magnetisierung.

[3]) Da man jetzt Legierungen herstellen kann, deren Suszeptibilität einen beliebigen Wert zwischen demjenigen der paramagnetischen und dem

angeführten Kennzeichen für paramagnetische Stoffe — Fehlen der Remanenz usw. — haben wir noch ein Kriterium in der

---

der ferromagnetischen Elemente besitzt, bei welchen ferner die Änderung der Suszeptibilität mit der Feldstärke einen beliebigen Wert zwischen Null und der dem ferromagnetischen Element entsprechenden Zahl zeigen kann, so ist es nicht mehr möglich, eine feste Grenze zwischen ferromagnetischen und paramagnetischen Stoffen zu ziehen. Besonders lehrreich ist eine Betrachtung über die Magnetisierung des Eisens und des Mangans, die Hauptvertreter der ferro- bezw. der paramagnetischen Elemente. Die Magnetisierung des Eisens nimmt mit steigender Feldstärke sehr schnell zu und erreicht bald einen Sättigungswert von ca. 220 C. G. S. pro Masseneinheit. Dagegen ist die Magnetisierung des Mangans in schwachen Feldern außerordentlich klein, doch nimmt sie mit wachsender Feldstärke immer proportional zu (die Suszeptibilität pro Masseneinheit ist ca. 10^{-5} C. G. S.). Das Verhältnis der Magnetisierung des Eisens und zu derjenigen des Mangans ist somit in schwachen Feldern sehr groß (ca. 180000 bei $\mathfrak{H} = 100$), wird aber mit steigender Feldstärke immer kleiner und kann voraussichtlich auf weniger als 100 heruntergedrückt werden.

Der Unterschied im magnetischen Verhalten des Mangans und des Eisens ist nun hauptsächlich darin zu suchen, daß bei letzterem der Widerstand gegen den Magnetisierungsprozeß sehr klein, beim Mangan dagegen sehr groß sein muß. Nach der molekularen Theorie rührt dieser Unterschied nicht in erster Linie von der großen Ungleichheit der beiden magnetischen Momente her, sondern ist den voneinander abweichenden Widerständen gegen die Änderung der Orientierungen der Molekularmagneten zuzuschreiben. Über das Wesen dieses Widerstandes wissen wir zurzeit noch nichts; er wird aber nicht allein auf die gegenseitigen Wirkungen der Moleküle, sondern auch auf den kinetischen Zustand derselben zurückzuführen sein. Wenn der Widerstand sehr groß ist, wie beim Mangan, wird der Einfluß der gegenseitigen Wirkungen gering sein. Wichtig ist jedenfalls, daß man den Widerstand gegen den Magnetisierungsprozeß durch Änderung der physikalischen oder chemischen Zustände bei den ferromagnetischen Elementen vergrößern, bei den paramagnetischen Elementen verkleinern kann, z. B. durch Erhitzen oder starkes Abkühlen, durch Überführung in Legierungen oder Verbindungen; mit anderen Worten, es bestehen mehr oder weniger kontinuierliche Übergänge zwischen den ferro- und paramagnetischen Eigenschaften der Elemente (vergl. K. Honda, Physikal. Ztschr. **11**, 1078 [1911]).

Konstanz der Suszeptibilität, d. h. diese Größe ist unabhängig vom äußeren Felde (von der magnetisierenden Kraft).

Eine scharfe Grenze wird sich nicht immer ziehen lassen, zumal spurenweise Verunreinigungen durch ferromagnetische Substanzen, namentlich durch das allgegenwärtige Eisen, die Grenzlinien verwischen können. Für magnetochemische Betrachtungen hat diese Frage indessen nur eine untergeordnete Bedeutung; hier lautet die Fragestellung in erster Linie: ist ein Element oder eine Verbindung in reinem Zustand überhaupt magnetisch? und gegebenen Falls besteht irgend eine Beziehung dieser Magnetisierbarkeit zur chemischen Natur des fraglichen Stoffes? Nachdem wir diese Fragen in den vorhergehenden Abschnitten für die ferromagnetischen Materialien nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse diskutiert haben, möge jetzt ein kurzer Überblick über die entsprechenden Verhältnisse bei den schwach magnetischen Stoffen gegeben werden.

Was die Untersuchungsmethoden anbetrifft, so sind dieselben sämtlich auf der Tatsache begründet, daß para- und diamagnetische Stoffe selbst durch starke Kräfte nur schwach magnetisch werden, so daß man Messungen ihrer magnetischen Konstanten nur unter günstigen Umständen vornehmen kann. Man hat daher teils vorhandene Apparate entsprechend verfeinert, und die magnetischen Wirkungen mit allen Hilfsmitteln verstärkt, teils besondere Apparate[1]) konstruiert, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann. Es sei hier nur erwähnt, daß Curie, Honda und andere Forscher die zu untersuchenden Körper in ein ungleichförmiges Feld bringen und die auf sie wirkende Kraft mittels einer Torsionswage messen; eine besonders günstige Versuchsordnung, welche auch die Messung der Suszeptibilitäten bei relativ hohen Temperaturen gestattet, beschrieb kürzlich K. Honda[2]).

[1]) Dieselben sind in erster Linie für feste Körper bestimmt, für Flüssigkeiten und Gase hat man besondere Verfahren ersonnen; vergl. hierzu den entsprechenden Artikel von F. Auerbach in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Auflage, S. 258 ff. und W. P. Roop, Physik. Ztschr. **12**, 48 [1911]. Für die Untersuchung fester und flüssiger Substanzen ist auch die magnetische Wage (vergl. S. 17) sehr bequem.

[2]) Vergl. Annal. d. Physik [4] **32**, 1028 [1910].

1. Suszeptibilität der Elemente bei gewöhnlicher Temperatur.

Der wichtigste Punkt ist zunächst das magnetische Verhalten der Elemente. Da die ferromagnetischen Elemente (Eisen, Nickel und Kobalt) bei dieser Betrachtung ausscheiden, so hat man in erster Linie eine paramagnetische und diamagnetische Gruppe der Elementarstoffe zu unterscheiden. Diese Einordnung, welche wegen etwaiger Beziehungen zum Atomgewicht bezw. Atomvolum für den Chemiker von besonderem Interesse ist, hat mehr Schwierigkeiten bereitet, als man glauben sollte. Über die extremen Glieder in beiden Gruppen herrscht allerdings schon lange kein Zweifel mehr — die stark diamagnetische Natur[1]) der Wismuts ist z. B. schon seit dem Jahre 1778 bekannt und wurde 1845 von Faraday sicher gestellt —, aber viele andere Elemente, deren Suszeptibilität besonders schwach ist und durch Verunreinigungen[2]), namentlicher ferromagnetischer

---

[1]) Man kann die Grunderscheinung — rein qualitativ — in verschiedener Weise beobachten; ein Wismutkügelchen wird z. B. von einem starken Magnetpol nicht angezogen, sondern abgestoßen, ein Wismutstäbchen stellt sich ferner zwischen zwei — möglichst punkthaften — Polen nicht axial, sondern transversal ein. Körper, die sich axial stellen, sind paramagnetisch. R. Gans gibt eine Versuchsanordnung an, bei welcher das Gegenteil der Fall ist. Für die Orientierung eines Stabes ist nicht die Richtung der Kraftlinien entscheidend, sondern die Kraftliniendichte (vergl. Physik. Zschr. 9, 10 [1908]).

[2]) Den Einfluß des Eisens hat Honda in seiner oben (Fußnote 2) zitierten Arbeit kritisch erörtert; danach wäre die Ermittelung richtiger Werte in vielen Fällen fast aussichtslos, wenn das Eisen vorwiegend in freiem Zustande aufträte; tatsächlich bildet es aber häufig mit dem Hauptmetall eine Verbindung oder eisenarme Mischkristalle, welche nicht mehr ferromagnetisch wirken (vergl. den Abschnitt über Eisenlegierungen); mit anderen Worten, es spielt hier der metallographische Zustand des Eisens eine entscheidende Rolle. Besonders unübersichtlich gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn das Eisen sich mit dem betreffenden Metalle nicht mischt. Sehr störend wirkt ferner das Eisen als Oxyd in Form von Fe_3O_4.

Natur verschleiert wird, haben oft zu Unsicherheiten bezw. Änderungen Anlaß gegeben. Hier haben nun im Laufe der letzten Jahre die verbesserten Methoden zur Reindarstellung, namentlich der relativ seltenen Elemente günstig eingewirkt: es liegt in der Natur der Sache, daß die Verschiebungen hauptsächlich sich in einer Richtung bewegten: manche Elemente, die früher für paramagnetisch gehalten wurden, weil sie eisenhaltig waren, erwiesen sich schließlich als diamagnetisch, aber auch der umgekehrte Fall ist vorgekommen. Natürlich macht unter diesen Umständen die Einordnung nach der Stärke der Suszeptibilität besondere Schwierigkeiten[1]). Sieht man einstweilen von den Gasen ab und beschränkt sich auf die wichtigsten Elementarstoffe im festen Zustande[2]), so gelangt man zu folgender magnetischen Reihe (beginnend mit den stark paramagnetischen Elementen + und endigend mit den relativ stark diamagnetischen Elementen —):

+ (Ferromagnetische Metalle), Mn, Pd, Cr, Ce?, La?, Ti, V, Nb?, Rh, Pt, Ta, U, Al, Ru, Mg, Na, K, W, Th, Zr, Mo, Os, Sn (Metall) +; — Cu, Cd, Pb, Si, Au, Zn, Hg, Ag, Tl, Sn (grau), As, Se, Te, J, Br, C (Diamant), Sr, S, B, P, Sb, Bi, C (Bogenkohle) —.

Diese Reihe habe ich zusammengestellt nach den Ergebnissen der neuen umfassenden Arbeit von Honda, von welcher w. u. die Rede sein wird, und zwar auf Grund des kritisch gesichteten Zahlenmaterials des Autors und früherer Forscher. Man sieht, daß Elemente, welche in allotropen Modifikationen auftreten, auch verschiedene Werte der Suszeptibilität besitzen können (z. B. Kohlenstoff als Diamant und als Graphit), ja es kann sogar ein Vorzeichenwechsel eintreten: das metallische Zinn ist eben noch paramagnetisch, das graue Zinn diamagnetisch. Der Indifferenzpunkt liegt zwischen Zinnmetall und Kupfer und

---

[1]) Die magnetischen Eigenschaften der Elemente sind schon früher in erheblichem Umfange von J. Königsberger (Wied. Ann. **66**, 732) und von St. Meyer (Sitzungsberichte d. Wiener Akademie, Abt. IIa, **108**, 171 [1899]) studiert worden.

[2]) Brom ist noch berücksichtigt.

nicht, wie Zusammenstellungen[1]) älterer Angaben zeigen, zwischen Silizium und Kohlenstoff! Es fehlen im ganzen noch 35 Elemente: die Gase H, He (und die übrigen Edelgase), N, O, F, Cl, für welche die benutzte Methode nicht in Betracht kam, die Alkali bezw. Erdalkalimetalle Li, Rb, Cs, Ca[3]), Sr und Ba[2]), welche noch nicht genügend rein zu beschaffen waren, und endlich Be, Ga, Ge, Y, Ce, La und die übrigen seltenen Erdmetalle sowie Ra. Sehr bedauerlich ist es, daß noch keine zuverlässigen Messungen über Cer, Lanthan, Erbium usw. vorliegen, da unter den seltenen Erden offenbar eine Gruppe relativ stark magnetischer Elemente anzutreffen ist: nach älteren Zusammenstellungen sollen Cer[3]), Didym und Lanthan unmittelbar dem Chrom folgen, namentlich sind für das Cer und ganz besonders auffallend für das Erbium in der Literatur überraschend hohe Magnetisierungszahlen zu finden[4]). Neuere Untersuchungen von Urbain u. a. haben auch ergeben, daß die Suszeptibilität für manche seltene Erden geradezu eine charakteristische Konstante ist (s. w. u.). Was die Elementargase anbetrifft, so ist der Sauerstoff am stärksten paramagnetisch (die Angaben schwanken für $\varkappa \cdot 10^6$ gegen Luft[5]) zwischen 0,117 bis 0,157).

[1]) In Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Auflage (1908), Bd. II, S. 263 findet sich eine magnetische Reihe der Elemente, welche erhebliche Abweichungen gegen die oben gegebene aufweist, z. B. sind K, Na und Ta als diamagnetisch aufgeführt. Wesentliche Änderungen in der obigen Reihenfolge sind — abgesehen von den mit einem Fragezeichen versehenen Elementen — kaum zu erwarten.

[2]) Kalzium und Baryum sollen nach älteren Angaben diamagnetisch sein, was vielleicht aber ebenso unzutreffend ist, wie die früheren Beobachtungen über Kalium und Natrium.

[3]) Cersalze sind, wie Mangano- und Chromsalze auch in wässeriger Lösung untersucht worden; eine Cerchloridlösung vom spez. Gew. 1,5229 (entsprechend 11,5 %) hat z. B. eine Suszeptibilität $\varkappa \cdot 10^6 = +4{,}877$; vergl. du Bois, Wied. Annal. **35**, 154 [1888].

[4]) Vergl. u. a. St. Meyer, Wied. Annal. **68**, 325 [1899], **69**, 236 [1899]; Drude Annal. **1**, 668 [1900].

[5]) Gegen Luft sind alle anderen Elementargase diamagnetisch; von gasförmigen Verbindungen ist nur das Stickoxyd paramagnetisch.

In der umstehenden Tabelle (S. 74—76), welche nach steigendem Atomgewicht, und zwar nach dem Mendelejew-Braunerschen Reihenschema geordnet ist, sind die von Honda[1]) für 43 Elemente (s. o.) bestimmten bezw. kritisch ausgewerteten Zahlen der spezifischen Suszeptibilitäten $\chi \times 10^6$ zusammengestellt, und zwar in der letzten Vertikalkolumne. Über den physikalischen Zustand des von Honda untersuchten Materials gibt die 3. Spalte Auskunft, ebenso über den metallographischen Zustand der vorhandenen Spuren Eisen die 5. Spalte, während der Eisengehalt promille in der 4. Spalte angegeben ist. Die ungefähre Kenntnis des metallographischen Zustandes des vorhandenen Eisens kann, wie auf S. 70 (Fußnote 2) auseinandergesetzt wurde, für die Beurteilung

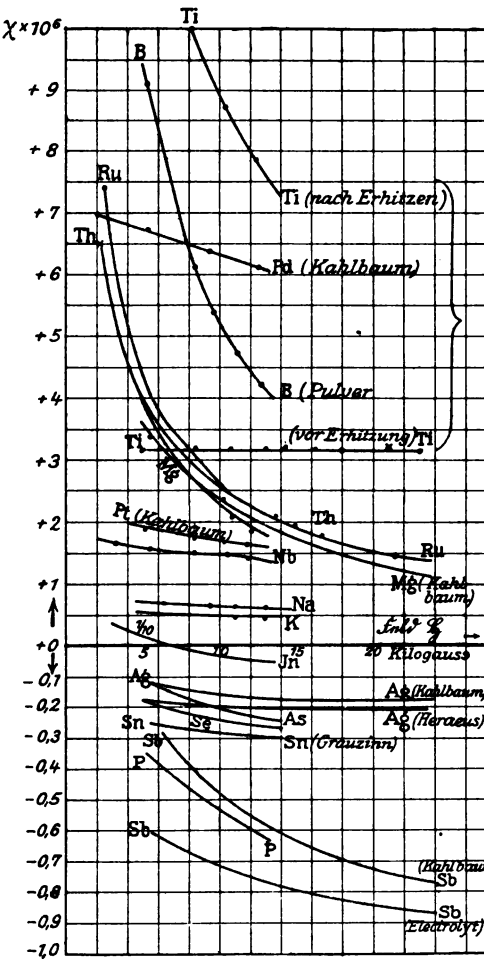


Fig. 21.

[1]) Vergl. Annal. d. Phys. [4] **32**, 1044 [1910].

Suszeptibilität der Elemente bei 18°.

Reihe	Elemente		Physikalischer Zustand[1])	Eisengehalt[1]) pro Mille	Metallograph.[1]) Zustand des Eisens	Spezifische Suszeptibilität $\chi \times 10^6$		
	Zeichen	Atomgewichte				K. Honda	K. Honda $\chi\infty$ Werte	Angenommene Werte[2])
2	B	11,0	Kristallisiert	0,54	—	— 0,71	—	— 0,71
			Amorph. Pulver	8!	—	+ 5,2* [10]	—	—
	C	12,00	Diamant	Schwachgelb	—	— 0,49	—	— 0,49
			Bogenkohle	0,85	—	— 2,02	—	— 2,02
3	Na	23,00	Stangen	0,011	—	+ 0,61* [13]	+ 0,51 [∞]	+ 0,51
	Mg	24,32	Gewalzt	0,3	—	+ 1,25* [23]	—	—
			Gewalzt	0,235	—	+ 1,80* [13]	+ 0,55 [∞]	+ 0,55
	Al	27,1	Barren	8!	$FeAl_2$	+ 0,695	—	—
			Draht	4,2	$FeAl_2$	+ 0,685	—	+ 0,65
			Guß	0,8—2,4	$FeAl_2$	+ 0,65	—	
	Si	28,3	Kristallisiert	0,2	FeSi	— 0,123	—	— 0,12
			Amorph. Pulver	0,085	FeSi	— 0,143	—	—
	P	31,0	Weiß. Stangen	—	—	— 0,63* [13]	— 0,88 [∞]	— 0,90
	S	32,07	Rhombisch	0,4	—	— 0,48	—	— 0,50
4	K	39,10	Stangen	0,009	—	+ 0,46* [13]	+ 0,40 [∞]	+ 0,40
	Ti	48,1	Regulus	7,0	—	+ 3,13	—	ca. + 2,0
	V	51,2	Regulus	1,2	Mischkristall	+ 1,50	—	+ 1,50
	Cr	52,1	Guß	> 20!	Mischkristall	+ 3,75	—	+ 3,7
	Mn	54,93	Guß	3,4	Mischkristall	+ 10,6	—	(+ 10,6)

5	Cu	63,57	Elektrolyt. Draht	0,08	Mischkristall	— 0,086	—	— 0,087
	Zn	65,37	Stangen	nicht nachweisbar	Mischkristall	— 0,154	—	— 0,154
	As	75,0	Schwarz (sublim.)	0,041	—	— 0,23* [13]	— 0,31 [∞]	— 0,31
	Se	79,2	Metall (sublim.)	0,060	—	— 0,25* [13]	— 0,32 [∞]	— 0,32
	Br	79,92	Flüssig	0,023	—	— 0,375	—	ca. — 0,40
6	Zr	90,6	Kristallisiert	0,75	—	— 0,45	—	— 0,45
	Nb	93,5	Regulus	—	—	+ 1,41* [13]	+ 1,29 [∞]	—
	Mo	96,0	Regulus	0,4	—	+ 0,039	—	+ 0,04
			Regulus	0,4	—	+ 1,04	—	+ 0,04
	Ru	101,7	Regulus	0,555	—	+ 1,42 [23]	+ 0,56 [∞]	—
	Rh	102,6	Regulus	—	—	+ 1,14	—	+ 0,56
	Pd	106,7	Regulus	0,3	—	+ 5,97	—	+ 1,1
			Blech	7,0!	—	+ 6,12* [13]	—	+ 5,8
7	Ag	107,88	Draht	0,006	nicht mischbar	— 0,161* [23]	— 0,167 [∞]	— 0,20
			Regulus	0,007	nicht mischbar	— 0,186* [23]	— 0,205 [∞]	
			Amorph. präzip.	0,004	nicht mischbar	— 0,190* [13]	— 0,202 [∞]	
	Cd	112,40	Guß	0,043	nicht mischbar	— 0,169	—	— 0,17
	Jn	114,8	Elektrolytisch	—	—	— 0,048* [13]	— 0,10 [∞]	ca. — 0,1
	Sn	119,0	Elektrolyt. Wolle	nicht nachweisbar	Verbindung	+ 0,027	—	+ 0,025
			Barren	0,03	Verbindung	+ 0,026	—	
			Grauzinn	—	—	— 0,29* [13]	— 0,35 [∞]	ca. — 0,35

[1]) Bezieht sich auf die von Honda untersuchten Materialien.

[2]) Die Zahlen unter „Angenommener Wert" enthalten diejenigen Werte der spezif. Suszeptibilitäten, welche bei Vergleich der bisherigen Zahlen und der Hondaschen Werte für die zuverlässigsten gehalten wurden; in der Regel wurde bei paramagnetischen Elementen der geringste, bei diamagnetischen der numerisch größte Wert eingesetzt.

Reihe	Elemente		Physikalischer Zustand[1])	Eisengehalt[1]) pro Mille	Metallograph.[1]) Zustand des Eisens	Spezifische Suszeptibilität $\chi \times 10^6$		
	Zeichen	Atomgewichte				K. Honda	K. Honda χ_∞ Werte	Angenommene Werte[2])
8	Sb	120,2	Barren	—	$FeSb_2$	— 0,75* [23]	— 0,92 [∞]	— 0,95
			Elektrolytisch	0,018	$FeSb_2$	— 0,86* [23]	— 0,95 [∞]	— 0,95
	Te	127,5	Regulus	0,06	—	— 0,317	—	— 0,32
	J	126,92	Kristallinisch	0,04	—	— 0,348	—	— 0,36
9	Ta	181,0	Blech	nicht nachweisbar	—	+ 0,929	—	+ 0,93
	W	184,0	Regulus	0,1	—	+ 0,334	—	+ 0,33
			Pulver	0,1	—	+ 0,336	—	
	Os	190,9	Faserig (sublim.)	2,3	—	+ 0,039	—	— 0,04
	Jr	193,1	Regulus	nicht nachweisbar	—	+ 0,147	—	+ 0,15
	Pt	195,0	Blech	10,8!	Mischkristall	+ 1,55* [13]	+ 1,32 [∞]	—
			Draht	—	Mischkristall	+ 1,097	—	+ 1,07
10	Au	197,2	Münzblech	—	Mischkristall	— 0,149	—	— 0,15
			Blech	0,61	Mischkristall	— 0,129	—	—
			Blech	0,42	Mischkristall	— 0,129	—	—
	Hg	200,0	Flüssig	nicht nachweisbar	Amalgam	— 0,193	—	— 0,19
	Tl	204,0	Stangen	0,05	nicht mischbar	— 0,244	—	ca. — 0,3
	Pb	207,1	Barren	0,08	nicht mischbar	— 0,120	—	— 0,12
	Bi	208,0	Barren	0,1	nicht mischbar	— 1,380	—	—
			Elektrolyt. Draht	0,06	nicht mischbar	— 1,458	—	— 1,40
11	Th	232,4	Pulver	—	—	+ 2,05* [13]	—	—
			Pulver	0,3	—	+ 0,177	—	+ 0,18
	U	238,5	Regulus	0,23	—	+ 4,34	—	ca. + 0,9

des Einflusses des Eisens auf die erhaltenen Zahlen von Wichtigkeit sein.

Bei 42 Präparaten erwies sich die Suszeptibilität als merklich unabhängig vom Felde; bei diesen wurden also die wirklichen Werte der para- bezw. diamagnetischen Elemente gefunden (vergl. S. 69). In 20 Fällen[1]) änderte sich die Suszeptibilität mehr oder weniger mit der Feldstärke. Diese Änderung ist algebraisch stets eine Abnahme mit wachsendem Felde; sie wird durch vorstehendes Kurvenbild (Fig. 21) für die betreffenden Elemente veranschaulicht.

Aus diesen Kurven läßt sich der positive oder negative Grenzwert $\chi\,\infty$[2]) berechnen, dem sie für unendliche Feldwerte zustreben würden. Auch die spezifische „Ferromagnetisierung" der ferromagnetischen Verunreinigung läßt sich daraus ableiten; sie beträgt etwa 5—50% des für freies Eisen berechneten Wertes. Ein größerer oder geringerer Teil des Eisens scheint sich also auch bei diesen Elementen nicht frei zu betätigen. Danach sind diese Variationen der Suszeptibilität nur scheinbare: sie würde bei absolut eisenfreien Elementen vom Felde unabhängig sein. Einige Elemente wie Bor und Titan, werden nach dem Erhitzen auf ca. 1100° stärker magnetisch (wie aus dem Diagramm zu ersehen ist), das verunreinigende Eisen geht hierbei offenbar in einen stärker magnetisierbaren Zustand über.

Die spez. Suszeptibilitäten sind ebenso wichtige Konstanten der Elemente, wie ihre übrigen Eigenschaften, Dichte, Atomvolum, spez. Wärme usw. Der Gedanke an eine Beziehung zum periodischen System der Elemente liegt daher ziemlich nahe. Trotz der Lücken und Unsicherheiten in den Zahlenwerten, die früher noch größer waren als jetzt, sind hierüber schon frühzeitig Spekulationen angestellt worden, sogar schon von Lothar Meyer[3])

---

[1]) Diese Elemente sind in der 6. Spalte (Hondas eigene Beobachtungen) mit einem * versehen; der entsprechende Feldwert ist in eckigen Klammern beigefügt.

[2]) Diese Grenzwerte finden sich in der vorletzten Spalte der Tabelle.

[3]) Lothar Meyer, Die Atome und ihre Eigenschaften, 6. Aufl.

selbst, dann von Königsberger[1]) und von St. Meyer[2]). Ohne weiteres in die Augen springend ist die Anhäufung der Elemente, welche entweder als solche oder in Gestalt von bestimmten Verbindungen oder Legierungen ferromagnetisch sind, am Ausgang der vierten Horizontalreihe: es sind die Elemente vom Atom-

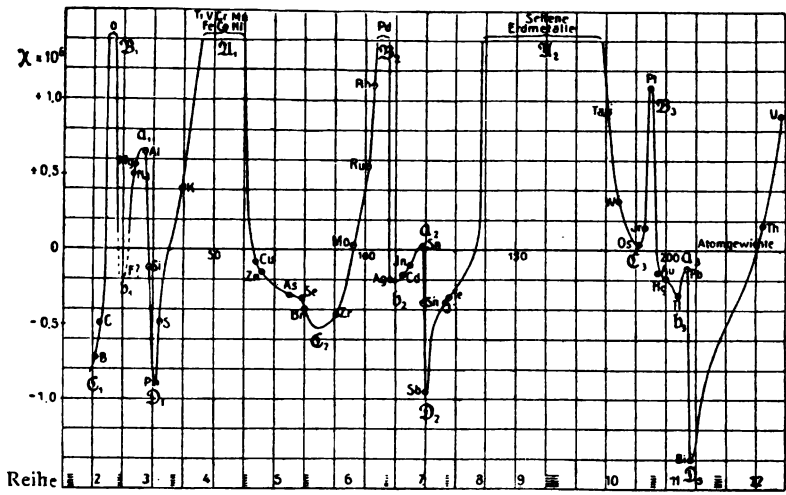


Fig. 22.

gewicht 51,2 bis zum Atomgewicht 59: (Vanadium), Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel.

An der Hand des neuen Zahlenmaterials hat Honda — trotz der noch gebliebenen Lücken — nunmehr die Suszeptibilitäten der Elemente als Funktion ihrer Atomgewichte dargestellt. Die Kurve (Fig. 22) machte bei den allotropen Elementen eine Schwierigkeit in bezug auf die Wahl derjenigen Modifikation,

[1]) Wied. Annal. **66**, 731 [1898].

[2]) a.a.O. **69**, 261 [1892], sowie Sitzungsberichte d. Wiener Akademie, Abt. IIa, **108**, 895 [1899], woselbst sich auch eine Kurve, sowie eine periodisch angeordnete Tabelle der Atommagnetismen der Elemente und der Molekularmagnetismen der Verbindungen findet.

für welche der Wert der Suszeptibilität einzusetzen ist; die Lage der in Betracht kommenden Elemente ist aber gerade eine derartige, daß erhebliche Ordinatenschwankungen den Charakter der Kurve kaum beeinflussen. Unter der Kurve sind die einzelnen „Reihen" des periodischen Systems durch kurze Schraffierungen voneinander abgeteilt. Dabei sind die diamagnetischen Elemente Kupfer, Silber und Gold den ungeraden Reihen 5, 7, 11 der 1. Gruppe vorangesetzt, welche auch durchweg diamagnetisch sind; in seinen paramagnetischen Verbindungen ist dann das Kupfer vielleicht als Ausläufer der 8. Gruppe zu betrachten.

Die Kurve zeigt einen deutlichen periodischen Gang: sie zerfällt zunächst in drei zusammenhängende Teilkurven, getrennt durch je ein hohes Maximum, welches einerseits die ferromagnetischen Elemente einschl. Chrom, Mangan, Vanadium und Titan, andererseits die Elemente der seltenen Erden enthält. Diese Maxima sind nur angedeutet, um das Kurvenbild nicht zu groß bezw. die kleineren Unterschiede unter den para- und diamagnetischen Elementen nicht zu undeutlich zu machen. Im übrigen zeigen die drei Teilkurven einen mehr oder weniger ähnlichen Verlauf: ihre entsprechenden Punkte sind mit den gleichen deutschen Buchstaben bezeichnet, z. B. die erwähnten zwei Hauptmaxima mit $\mathfrak{A}_1$ und $\mathfrak{A}_2$, die drei spitzen Maxima mit $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{B}_3$ usw., ebenso die sekundären Maxima mit $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, die Minima mit $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$. Man sieht, wie die Abstände zwischen den sekundären Maxima $\mathfrak{a}$ und den Minima $\mathfrak{b}$ mit zunehmendem Atomgewicht immer kleiner werden, ferner, daß Elemente, die zu derselben Gruppe gehören, also miteinander verwandt sind, häufig an entsprechenden Stellen der Kurve liegen; an den drei negativen Spitzen befinden sich z. B. die verwandten fünfwertigen und diamagnetischen Elemente Phosphor, Antimon und Wismut, auf einem Kurvenast findet man ferner Ruthenium, Rhodium, Palladium usw. Wenn man vom Sauerstoff, der eine isolierte Stellung einnimmt, absieht, haben wir drei durch ziemlich regelmäßige Abstände getrennter Gruppen von magnetischen Elementen erstens die Eisengruppe, welche wiederum in zwei Untergruppen zerfällt, die „an sich ferromagnetische" (Fe, Co, Ni) und die

„latent-ferromagnetische“ (Mn, Cr, V, Ti)[1]), zweitens das Palladium mit seinen Nachbarelementen (soweit bekannt in Verbindung mit anderen Elementen nicht stärker magnetisierbar), und drittens die relativ große Gruppe der seltenen Erdmetalle, bei welchen sich im Verlauf weiterer Untersuchungen voraussichtlich eine besondere periodische Kurve herausbilden wird (vergl. S. 91). Außerdem haben wir noch drei untergeordnete Gruppen von Elementen, die in ihren Verbindungen auf event. vorhandenen latenten stärkeren Magnetismus zu prüfen waren, zunächst Na, Mg, Al (und als Übergangsglied zur ferromagnetischen Hauptgruppe) K, dann Platin (event. zusammen mit den Übergangsgliedern von der Hauptgruppe der seltenen Erdmetalle, Ta und W) und schließlich U (event. zusammen mit Th).

Nach Pascal[2]) ist die Atomsuszeptibilität eines Körpers χ_a das Produkt aus der spezifischen Suszeptibilität χ und dem Atomgewicht a und zugleich eine exponentielle Funktion des Atomgewichtes für diamagnetische Verbindungen von derselben Valenz und analogen chemischen Eigenschaften. Ordnet man die diamagnetischen Elemente, speziell die Metalloïde, in die natürlichen Familien von gleicher Valenz, so konstatiert man regelmäßig ein Anwachsen der Atomsuszeptibilität mit dem Atomgewicht:

1. Familie		2. Familie		3. Familie	
Cl	209,5	S	156	P	274
Br	319,2	Se	240	Sb	775
J	465	Te	389	Bi	1896

Die Beziehung zwischen Suszeptibilität und Atomgewicht kann durch folgende Formel $\chi a = -10^{-7} e^{\alpha + \beta a}$ ausgedrückt

[1]) Auch das Kupfer könnte als „latent-ferromagnetisches“ Metall bezeichnet werden, trotz seiner schwach diamagnetischen Eigenschaften, denn es bildet in den Cuprisalzen relativ starke magnetische Verbindungen. Vielleicht findet man einmal eine schwach paramagnetische Modifikation des Kupfers, welche dann das eigentliche Übergangsglied vom Nickel zum diamagnetischen Kupfer, Zink usw. bilden würde.

[2]) Vgl. Compt. rend. **147**, 1290 [1908].

werden; in dieser hängen α und β von der Valenz ab, β steigt außerdem mit dieser regelmäßig an. Nimmt man für α und β die Werte:

	1. Familie	2. Familie	3. Familie
α . . .	2,195	2,058	2,2806
β . . .	0,0038	0,00418	0,00505

so kann man die Atomsuszeptibilität relativ genau berechnen[1]).

2. Suszeptibilität der para- und diamagnetischen Elemente bei höheren Temperaturen.

K. Honda[2]) hat in seiner umfassenden Arbeit über die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente auch die Suszeptibilität der 43 — oben hinsichtlich ihres Verhaltens bei Zimmertemperatur diskutierten — Elemente bei höherer Temperatur gemessen und die Resultate in Kurvenbildern wiedergegeben, welche sich hauptsächlich auf zunehmende Temperatur beziehen. Da die meisten Einzelheiten dieser Untersuchung ein überwiegend physikalisches Interesse haben, bringe ich zunächst eine Zusammenfassung der Hauptergebnisse in umstehender Tabelle; in derselben bedeuten U unveränderliche Suszeptibilität innerhalb des Temperaturbereiches, welcher den Atomsymbolen in Klammern beigefügt ist, Z bei Erhitzung numerisch zunehmende, A numerisch abnehmende Suszeptibilität. Elemente mit veränderlicher Suszeptibilität sind durch einen * gekennzeichnet[3]). Natrium, Kalium, Phosphor, Arsen, Niob und Indium wurden nicht so hoch erhitzt, daß der Umwandlungspunkt des verunreinigenden Eisens überhaupt erreicht wäre. Bei Silber und Antimon scheint der Umwandlungspunkt keine Rolle zu spielen und beim Ruthenium ist er oberhalb 550° schon überschritten.

---

[1]) Dieses Gesetz erinnert entfernt an dasjenige von Dulong-Petit, vergl. Annal. Chim. et Phys. [8], **19**, 5 [1910].

[2]) a. a. O. 1055 ff.

[3]) Das Feld betrug hier stets 10,5 Kilogauss.

U	Z	A
	Paramagnetisch.	
Na (0°—97°)*	Ti	[O]
Al (657°—1100°)	V (500°—1200°)	Al (0°—657°)
K (0°—150°)	Cr (500°—1100°)	Fe (800°—1350°)
V (0°—500°)	Mn	Co (1150°—?)?
Cr (0°—500°)	Mo	Ni (350°—800°)
Nb (0°—400°)*	Ru (550°—1200°)*	Pd
W	Rh	Seltene Metalle?
Os	Ir	Ta
	Th (0°—400°)	Pt
		U
	Diamagnetisch.	
B krist. (400°—1200°)	B krist. (0°—400°)	C amorph
Si kristallinisch	Diamant	Cu
P weiß*	Ag*	Zn (300°—700°)
S rhombisch	J (0°—114°)	Zr (500°—1200°)
Zn (0°—300°)		Cd (300°—700°)
As sublim.*		In (0°—150°)*
Se metallisch*		Sb (0°—631°)*
Zr krist. (0°—500°)		Te
Cd (0°—300°)		J (114°—200°)
Au		Tl
Hg (0°—350°)		Pb (0°—327°)
Pb (327°—600°)		Bi (0°—268°)

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Zahl der Elemente, deren Suszeptibilität beim Erhitzen zunimmt, sich sehr ungleichmäßig auf die paramagnetischen und diamagnetischen Elementarstoffe verteilt; zu letzteren gehören nur vier, auch ist diese Zunahme nur eine geringe. Unverändert im ganzen Temperaturbereich bleiben nur sechs diamagnetische Elemente, Silizium, Phosphor, Schwefel, Selen, Arsen und Gold. Man erkennt auch eine Beziehung zur Suszeptibilität-Atomgewichtkurve (s. o.), insofern die paramagnetischen Elemente, deren Suszeptibilität beim Erhitzen abnimmt (A), sich sämtlich in den Maximis befinden, während

die sub Z verzeichneten — also mit zunehmender Suszeptibilität — auf den ansteigenden Asten liegen.

Danach gehorchen die meisten Elemente den Curieschen Gesetzen (die Suszeptibilität der diamagnetischen Körper soll von der Temperatur unabhängig sein, während diejenige der paramagnetischen Stoffe der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein soll) nicht und nehmen somit eine eigenartige Ausnahmestellung ein.

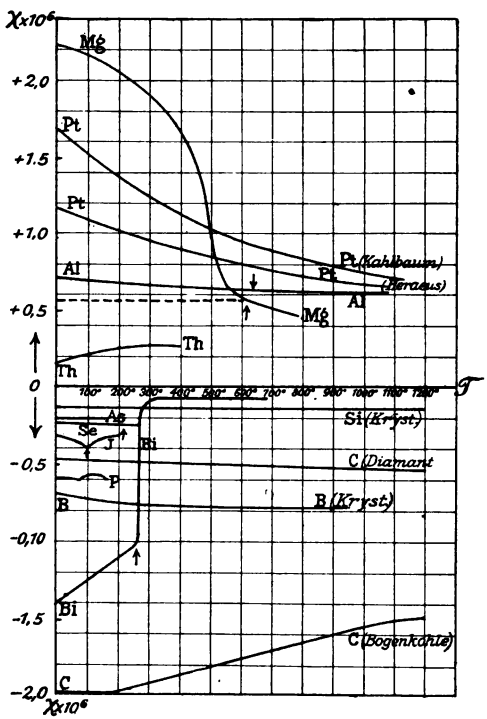


Fig. 23.

Eine Vorstellung von der Wirkung der Temperatur bei einzelnen Elementen gibt nach den Messungen Hondas nebenstehendes Diagramm (Fig. 23) mit den Suszeptibilitätstemperaturkurven für Magnesium, Platin (zwei verschiedene Präparate), Thorium, Arsen, Jod, Selen, Phosphor, Bor, Wismut und Kohlenstoff (Diamant und Bogenkohle). Bei paramagnetischen Elementen kann der anfängliche starke Abfall der Kurve auf den Eisengehalt zurückgeführt werden, z. B. beim Magnesium bis etwa 550°, der konstante Wert von da ab entspricht dem reinen Metall[1]).

[1]) Auf diese Weise d. h. durch Messungen bei hoher Temperatur kann man also die Wirkung des Eisens ausschalten.

Bemerkenswert ist die Kurve des Wismuts, dessen diamagnetische Suszeptibilität bis zum Schmelzpunkt (268°) linear abnimmt, wo dann ein scharfer diskontinuierlicher Abfall[1]) eintritt, der Wert des flüssigen Wismuts ist aber von der Temperatur unabhängig. Besondere Merkwürdigkeiten von Elementen, die in obigem Diagramm nicht vorkommen, sind die folgenden: beim Zinn liegt anscheinend der einzige Fall vor, in dem die Suszeptibilität lediglich durch Änderung des physikalischen Zustandes das Vorzeichen wechselt, die schwach paramagnetische Suszeptibilität des festen tetragonalen Zinns bleibt bis zum Schmelzpunkt (233°) unverändert, das geschmolzene Zinn erweist sich hingegen als schwach diamagnetisch und seine Suszeptibilität bleibt dann bis 400° konstant (vergl. das Diagramm, Fig. 24). Beim Thallium machen sich die beiden polymorphen Formen bemerkbar: die Suszeptibilität des festen α-Thalliums nimmt mit der Temperatur ein wenig ab, beim Umwandlungspunkt (234°) beobachtet man einen diskontinuierlichen Abfall, dann bleibt die Änderung der Suszeptibilität des β-Thalliums sehr gering bis zum Schmelzpunkt (290°), bei dem dann ein nochmaliger kleiner Abfall zu konstatieren ist, worauf die Suszeptibilität konstant bleibt. Man sieht also, daß die Magnetisierbarkeit durch rein polymorphe Zustandsänderungen beeinflußt werden kann.

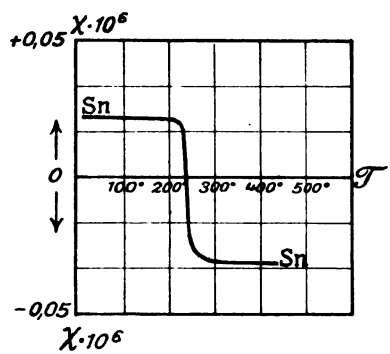


Fig. 24.

Die Betrachtung der Suszeptibilität - Atomgewichtkurve (vergl. Fig. 22) und der thermomagnetischen Kurven führt noch zu einigen theoretischen Überlegungen. Aus seinen Studien über

[1]) Andere Metalle, wie Natrium, Kalium usw. zeigen beim Schmelzen keinerlei Sprung, wohl aber z. B. das Blei und das Tellur.

die Änderung der Suszeptibilität mit der Temperatur leitet Honda[1]) zunächst folgendes Gesetz ab:

Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Änderung der Suszeptibilität eines Elementes, im Sinne einer geringen Zunahme des Atomgewichtes entsprechend.

Nach diesem Satze muß die Suszeptibilität der in den ausgezeichneten Maximis oder Minimis der Suszeptibilität-Atomgewichtkurve liegenden Elemente durch Erwärmen numerisch abnehmen, weil die Suszeptibilität dieser Elemente numerisch abnimmt, wenn ihre Atomgewichte ein wenig zunehmen. Die Suszeptibilität muß ähnlich bei den in den steil ansteigenden Ästen liegenden Elementen zunehmen, dagegen bei den in den steil abfallenden Ästen liegenden Elementen abnehmen. Tatsächlich nimmt die Suszeptibilität der Elemente Sauerstoff, Aluminium, Eisen, Palladium, Antimon, Platin und Wismut in den ausgezeichneten Maximis und Minimis, sowie auch der Elemente Nickel, Kobalt und Tantal in den steil sinkenden Ästen mit steigender Temperatur ab, dagegen nimmt sie zu bei den Elementen Natrium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Ruthenium, Rhodium, Iridium und Thorium. Bei den para- und diamagnetischen Elementen die sich in flachen Maximis und Minimis oder auf den schrägen Ästen befinden, ist die Änderung der Suszeptibilität der Erwartung gemäß sehr klein oder nicht bemerkbar. Die Ausnahmen von diesem Gesetz sind z. T. durch das kleine untersuchte Temperaturintervall (wie beim Phosphor), z. T. durch die noch in der Kurve vorhandenen Lücken zu erklären. Dieses Ergebnis wird verwertet als Beweis dafür, daß der Diamagnetismus der Elemente wirklich die dem Paramagnetismus entgegengesetzte Polarität ist, bezw. daß die Suszeptibilität des Äthers gegen die der Elemente verschwindend klein ist[2]).

---

[1]) Vergl. Compt. rend. **151**, 511 [1910] und Physik. Ztschr. **11**, 1080 [1910].

[2]) Die entgegengesetzte Polarität könnte ja an sich ein scheinbarer Unterschied sein, denn wir messen die Suszeptibilitäten der Stoffe gegen das Vakuum, ohne ihren absoluten Wert zu bestimmen. Wenn der Äther

Aus den oben geschilderten diskontinuierlichen Änderungen, die die Suszeptibilität mancher Elemente beim Erhitzen bezw. Schmelzen erleidet, und welche mit physikalischen Zustandsänderungen parallel gehen, schließt ferner Honda auf entsprechende Zustandsänderungen im Inneren des Moleküls. Daß das Zinn beim Schmelzen oder bei der polymorphen Umwandlung das Vorzeichen der Suszeptibilität ändert, erscheint nur erklärlich durch die Voraussetzung einer Änderung des intermolekularen Zustandes bei der Umwandlung bezw. beim Schmelzen. Aus der Periodizität der Suszeptibilität in bezug auf das Atomgewicht bezw. aus der Tatsache, daß die para- und diamagnetischen Elemente mit zunehmendem Atomgewicht in einem periodischen Wechsel vorkommen, wird endlich gefolgert, daß sowohl der para- als auch der diamagnetische Zustand der Elemente von der Menge der Masse und ihrer Verteilung (in Hinsicht auf den kinetischen Zustand) im Atom abhängt. Einstweilen können wir indessen über die magnetische Struktur des Atoms nichts aussagen (vergl. dazu Abschnitt V).

3. Magnetisierbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen

Die modernen Hilfsmittel zur Erzeugung extrem tiefer Temperaturen haben es ermöglicht die Magnetisierbarkeit von Elementen und Verbindungen bei der Temperatur der flüssigen Luft bezw. des flüssigen Wasserstoffes zu studieren. P. Weiss und Kamerlingh Onnes[1]) verglichen die Sättigungswerte der Magnetisierungsintensitäten von Eisen, Nickel und Kobalt bei gewöhnlicher Temperatur mit denjenigen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes (20° absol). Für die Zunahme der Magnetisierung bei tiefer Temperatur ergaben sich folgende Werte: Nickel (gegen 17,3°) : 1,0546, Eisen (gegen 20°) 1,0210; für Kobalt

etwa paramagnetisch wäre und eine hinreichend große Suszeptibilität hätte, so wäre das ganze diamagnetische Phänomen nur ein scheinbares, worauf auch das Fehlen eines besonderen Kurvenverlaufes in der Nullinie der Suszeptibilität-Atomgewichtkurve hindeuten könnte.

[1]) a. a. O. **150**, 686, 687 [1910], **152**, 79 [1911].

beträgt die Zunahme auch wahrscheinlich ca. 1%. Nach dem sog. Curieschen Gesetz (s. o.) müßte die Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe wie des Mangans, Chroms und Vanadiums bei der Temperatur des festen Wasserstoffes (14° absol.) ca. 20 mal so groß sein, wie bei gewöhnlicher Temperatur; tatsächlich bleiben die magnetischen Erscheinungen sehr schwach[1]). Hingegen zeigt Ferrosulfat bei tiefer Temperatur eine bedeutende Zunahme der Magnetisierbarkeit. Kürzlich haben Kamerlingh Onnes und A. Perrier[2]) die spezifische Suszeptibilität von Wismut, Ferrosulfat und einigen seltenen Erden bei verschiedenen Temperaturen bis herunter zu 73,93° absol. bestimmt: die Suszeptibilität des Wismuts scheint danach bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes von der Temperatur unabhängig zu werden, diejenige des Ferrosulfates bleibt bis 64° der absoluten Temperatur umgekehrt proportional und erst bei weiterem Sinken der Temperatur zeigen sich stark zunehmende Abweichungen. Flüssiger und fester Sauerstoff gehorchen dem Curieschen Gesetz nicht; vielmehr ist die Suszeptibilität der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional[3]).

4. Suszeptibilität anorganischer Verbindungen

Das magnetische Verhalten von Verbindungen bezw. Legierungen, welche eine ferromagnetische oder doch eine stark paramagnetische Komponente (Mangan, Chrom, Vanadium) enthalten, ist bereits früher (vergl. S. 22, 42 ff.) ausführlich besprochen worden. Es erübrigt jetzt nur noch eine Übersicht zu geben über das Verhalten von chemischen Verbindungen[4]), welche aus diamagnetischen bezw. den anderen paramagnetischen Elementen

---

[1]) vergl. das auf S. 83 über das Curiesche Gesetz Gesagte.

[2]) Vergl. Chem. Centralbl. **1911**, II, 340.

[3]) Vergl. Chem. Centralbl. **1910**, II, 129.

[4]) Die magnetischen Konstanten sehr schwach magnetischer Legierungen, wie von Zinn und Wismut, Cadmium und Blei, Zinn und Blei usw. sind zuerst von Laws (Philos. Magaz. [4] 8, II, 49 [1904] und kürzlich von Gnesotto und Binghinotto (Atti R. Istit. Veneto d. sc. **69**, II, 1343 [1910] in exakter Weise studiert wurden.

bestehen. Wenn man den Einfluß der beiden Bestandteile — es kommen zunächst nur binäre Verbindungen in Betracht — auf die Magnetisierbarkeit der Molekel untersuchen will, so sind offenbar drei Fälle zu unterscheiden: es können beide Komponenten paramagnetisch oder beide diamagnetisch sein oder sie können entgegengesetzt sein. Es sei gleich vorweggenommen, daß es irgend eine gültige Regel, die das Vorzeichen der Suszeptibilität einer Verbindung aus den Vorzeichen der Bestandteile voraussehen läßt, nicht gibt; nicht einmal die Verbindungen aus zwei gleichsinnigen Teilen haben immer dasselbe Vorzeichen. Es gibt z. B. diamagnetische Verbindungen, wie die Oxyde der Leichtmetalle, MgO, Al_2O_3 usw, die aus zwei paramagnetischen Elementen bestehen, und andererseits auch paramagnetische Verbindungen, namentlich Kupfersalze, wie $CuBr_2$ und $CuCl_2$, die aus zwei diamagnetischen Komponenten aufgebaut sind. Unter diesen Umständen kann man natürlich erst recht keine Regelmäßigkeit in bezug auf das Vorzeichen der Suszeptibilität von solchen Verbindungen erwarten, welche entgegengesetzte magnetische Bestandteile enthalten. Ebenso ungünstig liegen die Verhältnisse in bezug auf Erfahrungen, die man hinsichtlich des Einflusses der Komponenten auf den Zahlenwert der Suszeptibilität von Verbindungen gemacht hat[1]). Trotzdem sind verschiedene spezielle Beobachtungen von Interesse; hiervon sei das folgende mitgeteilt.

a) Feste Stoffe

Feste Stoffe — sowohl bestimmte Verbindungen als auch andere Materialien — sind vielfach untersucht worden; namentlich hat St. Meyer[2]) die Suszeptibilität zahlreiche Oxyde, Sulfide, Halogenverbindungen und auch komplizierterer Salze gemessen.

---

[1]) Was die Beobachtungen bei gelösten Salzen betrifft, so sei auf den früheren Abschnitt (S. 60ff.) verwiesen.

[2]) vergl. die umfangreiche Untersuchung, Sitzungsberichte d. Wiener Akad. **108**, 861 [1899].

Hervorzuheben ist der relativ hohe Paramagnetismus der Cupriverbindungen[1]), z. B. CuO ($\varkappa \cdot 10^6 = +2{,}9$), $CuBr_2$ ($\varkappa \cdot 10^6 = +6{,}1$), $CuSO_4$ ($\varkappa \cdot 10^6 = +6{,}72$), während die Cuproverbindungen, wie schon erwähnt, durchweg unmagnetisch bezw. diamagnetisch sind.

Die Magnetisierbarkeit verschiedener komplexer Salze in festen Zustande hat neuerdings E. Feytis[2]) untersucht; bemerkenswert ist, daß die Salze der Platini- und Platinochlorwasserstoffsäure sowie der Platincyanwasserstoffsäure diamagnetisch sind, obwohl das Metall selbst paramagnetisch ist. Noch merkwürdiger ist aber wohl der Diamagnetismus der meisten Kobaltiake (Luteo-, Purpureo-, Praseosalze usw.); hierbei nimmt die Suszeptibilität ab mit jedem Ammoniakmolekül, das aus der inneren Sphäre verschwindet, also in der folgenden Reihenfolge:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow \left[\begin{matrix}Co(NH_3)_5\\Cl\end{matrix}\right]Cl_2 \rightarrow \left[\begin{matrix}Co(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl.$$

Ich fand ebenfalls, daß die Chloroplatinate und Kobaltiake nicht magnetisierbar sind, daß dagegen komplexe Chromsalze, wie das Hexamminchrominitrat und die entsprechenden Nickelsalze, wie das Hexamminnickelobromid deutlich paramagnetisch sind[3]). Der Unterschied zwischen komplexen Kobalt- und Nickelsalzen wird wohl mit der verschiedenen Wertigkeit zusammenhängen.

Sehr wichtig ist die Magnetisierbarkeit der seltenen Erden; es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß manche Metalle der seltenen Erden (ebenso ihre Salze in Lösungen) stark magnetisch sind, die Zahlenwerte der Suszeptibilität waren aber noch als sehr unsicher zu betrachten, da die Metalle noch nicht in genügend reinem Zustande zu haben waren. Anders liegt es mit den Oxyden und Salzen, welche auf Grund neuerer Arbeiten spek-

---

[1]) Auch die Komplexsalze, wie $Cu(NH_3)_4SO_4$ usw. sind relativ stark magnetisch.

[2]) Compt. rend. **152**, 708 [1911]; über die Magnetisierbarkeit von kristallwasserhaltigen Sulfaten vergl. a. a. O. **153**, 668]1911].

[3]) Unveröffentliche Beobachtungen.

skopisch rein dargestellt worden sind. Die früher von St. Meyer[1]) zu seinen Bestimmungen benutzten Erden sind nämlich nicht ganz rein gewesen, so daß B. Urbain und G. Jantsch[2]) einige Differenzen bei der Untersuchung ihrer reinen Materialien konstatieren konnten. Nach Urbain und Jantsch zeigt die Magnetisierbarkeit in der Reihe der seltenen Erden zwei Maxima, und zwar eines in der Cer-, das andere in der Yttergruppe. Das Lanthan, das erste Glied der Cergruppe ist diamagnetisch, das Praseodym paramagnetisch, aber nicht so stark als das Neodym. Ferner ist das Europium sehr viel weniger magnetisch, als das Gadolinium, und die Magnetisierbarkeit steigt weiter vom Gadolinium zum Terbium und von diesem zum Dysprosium. Das Holmium (über dessen Magnetisierbarkeit schon ähnliche ältere Daten vorliegen)[3]) ist vermutlich fast so stark magnetisch wie das Dysprosium, während Erbium, Thulium, Neoytterbium und Lutetium eine absteigende Reihe bilden. Zwischen Samarium, welches 5 mal schwächer magnetisch ist, als Neodym, und Europium steht das diamagnetische Wismut.

Folgende Zahlenwerte für die Suszeptibilitäten ($\varkappa \cdot 10^6$) wurden gefunden:

	Neodym (144,3)	Samarium (150,4)	Europium (152)
$\varkappa \cdot 10^6$	33,5	6,5	33,5
	Gadolinium (157,3)	**Terbium (159,2)**	**Dysprosium (162,5)**
$\varkappa \cdot 10^6$	161	237	290

Leider fehlen noch neuere Daten über Lanthan, Cer[4]), Erbium und Thulium; über Yttererde liegt nur eine Messung

---

[1]) vergl. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, **110,** [1901], und **111,** [1902]; Meyer ermittelte folgende Verhältnisse für die Oxyde: Pr : Nd : Sa : Gd : Er wie 2 : 5 : 10 : 23 : 40, während die aus Lösungen gewonnenen Daten du Bois und Liebknecht (Wied. Ann. **69**, 252) zu folgende Reihe für den Atommagnetismus führten: Pr : Nd : Sa : Gd : Er wie 3 : 5 : 12 : 26 : 37.

[2]) Compt. rend. **147,** 1286 [1908].

[3]) St. Meyer, Wied. Annal. **68,** 325 [1899].

[4]) Nach Meyer hat Cerdioxyd die Suszeptibilität + 0,113, während für Erbinerde zwei sehr abweichende Werte (+ 417,8 und + 63,8) vorliegen.

an einem erbiumhaltigen Präparat vor, während die Suszeptibilität der reinen Scandinerde (Präparat von R. J. Meyer) von Urbain zu $-0{,}5 \cdot 10^6$ gefunden wurde. Die Suszeptibilitäten der reinsten Fraktionen der beiden Bestandteile des alten Ytterbiums (Neoytterbium und Lutetium) stehen nach Urbain[1]) zueinander im Verhältnis 53 : 13. St. Meyer[2]) hat dann an reinen von Auer v. Welsbach stammenden Präparaten (Aldebaranium = Neoytterbium und Cassiopeium = Lutetium) die molekularen Suszeptibilitäten bestimmt und kommt zu folgenden Zahlen[3]):

Neoytterbium (172,9)	Lutetium (174,23)
18,3	3,78

Wenn man mit Hilfe der bisherigen Angaben eine vorläufige Kurve (Atomgewicht-Suszeptibilität) zeichnet, so findet man ein niedriges Maximum beim Neodym und ein sehr hohes Maximum beim Dysprosium.

Es ist gewiß interessant, daß die Entdeckung der Magnetisierbarkeit der seltenen Erden sich schnell zu einem wertvollen Hilfsmittel zur Charasteristik einzelner Fraktionen entwickelt hat, welches den Vorzug der Schnelligkeit hat, und sich sofort bei den Bestandteilen des alten Ytterbiums bewährte, welche bekanntlich sich sonst nur durch die Atomgewichte und die Spektra unterscheiden[4]). Es besteht ferner, worauf St. Meyer[5]) hinwies, ein Parallelismus zwischen der Linienzahl des Spektrums und der Magnetisierungszahl einer Substanz, indem den stark magnetischen Substanzen die linienreichen, den diamagnetischen die linienarmen Spektren entsprechen. Tatsächlich ist das Spektrum

---

[1]) Compt. rend. **146**, 406 [1908].

[2]) Wiener Monatshefte **29**, 1017 [1908].

[3]) Der Atommagnetismus der beiden Elemente ergibt sich danach für Neoytterbium zu 9, für Lutetium zu 2. Der Atommagnetismus des Holmiums scheint nur wenig kleiner zu sein, als der des Dysprosium.

[4]) Die Oxyde und Salze beider Erden sind farblos, während die Salze der übrigen magnetischen Elemente mehr oder weniger auffallend gefärbt sind.

[5]) a. a. O. 1018.

des Neoytterbiums nach Auer v. Welsbach noch linienreicher, als das des Lutetiums.

Urbain[1]) hat seine Erfahrungen zu einer magnetischen Analyse der seltenen Erden ausgearbeitet: es wird zuerst ermittelt, in welchem Sinne der Magnetismus als Funktion der Zusammensetzung schwankt. Die Ergebnisse einer jeden mit Gemischen reiner Erden angestellten Versuchsreihe können durch eine Gerade ausgedrückt werden, die bei den Oxyden Abweichungen von höchstens $^1/_{30}$ zeigt: man kann so die Zusammensetzung eines Gemisches mit einer Genauigkeit von 2—3% ermitteln. Kürzlich hat Urbain[2]) ein neues Erdelement, einen Begleiter des Lutetiums und Scandiums, das Keltium aufgefunden, dessen Oxyd sich durch die auffallend geringe Suszeptibilität ($\varkappa \cdot 10^6 = 4{,}1$.) bemerkbar machte.

b) Flüssige und gasförmige Verbindungen

Das Zahlenmaterial über die Suszeptibilität flüssiger Verbindungen ist sehr umfangreich, zumal die Lösungen von Salzen dazu gehören. Da sich hier sonst bisher keine Beziehungen zur chemischen Natur ergeben haben, kann auf die Zitierung von Zahlenwerten verzichtet werden. Es sei nur erwähnt, daß die Flüssigkeiten (z. B. die Mineralsäuren, Schwefelkohlenstoff, usw.) durchweg diamagnetisch sind. Auch Wasser ist, wie früher schon angegeben, diamagnetisch ($\varkappa \cdot 10^6 = -0{,}75$). Was die gasförmigen Verbindungen betrifft, so ist, wie bereits früher erwähnt, das Stickoxyd paramagnetisch; alle anderen Gase verhalten sich gegen Luft diamagnetisch (z. B. Stickoxydul, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Cyan usw). Da die Suszeptibilität der Gase unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen sehr gering ist, hat P. Pascal kürzlich verflüssigte Gase untersucht und aus den erhaltenen Werten die spezif. Suszeptibilität χ bei 0° und 760 mm Druck berechnet unter der Annahme, daß diese von dem physikalischen Zustand des Gases unabhängig ist. Ordnet man die Werte nach dem Produkt der

[1]) Compt. rend. **150**, 913 [1910], vergl. auch **149**, 38 [1909].
[2]) a. a. O. **152**, 141 [1911].

spez. Suszeptibilität und des Molekulargewichtes des Gases (M), so erhält man folgende Reihe:

SO_2 . . . . — $190 \cdot 10^{-7}$
NH_3 . . . . — $190 \cdot 10^{-7}$
C_2N_2 . . . . — $225 \cdot 10^{-7}$
N_2O_3 . . . . — $232 \cdot 10^{-7}$
N_2O_4 . . . . — $253 \cdot 10^{-7}$

Es zeigt sich, daß das Produkt $\chi \times M$ eine lineare Funktion der Anzahl Atome des Moleküls ist[1]).

5. Die Magnetisierbarkeit organischer Verbindungen (organische Magnetochemie)

Die Magnetisierbarkeit der organischen Verbindungen soll gesondert von den magnetischen Erscheinungen der anorganischen Stoffe behandelt werden, da das Studium der organischen Verbindungen neuerdings — namentlich durch die umfassenden Untersuchungen Pascals — wichtige und interessante Beziehungen der Suszeptibilität zur Konstitution erschlossen hat.

Henrichsen[2]) hat zuerst systematische Messungen über die Magnetisierbarkeit organischer Stoffe angestellt, die ihn zu folgenden Sätzen führten: 1. Der Molekularmagnetismus[3]) der normalen primären und sekundären Alkohole ist derselbe; das gleiche gilt für die Aldehyde, Säuren und Ester. 2. Ganz allgemein scheint der Molekularmagnetismus für isomere und metamere Verbindungen derselbe zu sein (demnach hätte also die Konstitution keinen Einfluß!) Trotzdem existiert ein Einfluß der Bindungsweise der Atome (Doppelbindung usw). 3. Die Gruppe CH_2 liefert in homologen Reihen den gleichen Beitrag zum Molekularma-

[1]) Näheres vergl. Compt. rend. **148**, 413 [1909].

[2]) Wied. Annal. **34**, 207 [1888].

[3]) Ob der Molekularmagnetismus einer Verbindung sich aus den Atommagnetismen der Bestandteile additiv zusammensetzt, hängt nach Jäger und St. Meyer (Wied. Ann. **63**, 83 [1897]; **69**, 236 [1899]) wesentlich davon ab, ob sich das Molekularvolum aus den Atomvolumina additiv zusammensetzt; mit dem einen soll auch das andere annähernd erfüllt sein, dagegen hat Volumkontraktion eine Steigerung des paramagnetischen, Volumdilatation eine Steigerung des diamagnetischen Charakters zur Folge.

gnetismus: für jede Methylengruppe, die in ein Molekül eingeführt wird, steigt der Molekularmagnetismus um 163, wenn der Volummagnetismus des Wassers = 10 gesetzt wird.

In den letzten Jahren hat P. Pascal[1]) die magnetochemische Analyse der organischen Verbindungen derartig ausgebaut, daß dieselbe anderen physikalisch-chemischen Hilfsmitteln zur Erforschung der chemischen Konstitution, wie der von Brühl begründeten Spektrochemie, fast ebenbürtig erscheint.

Als Molekular- bezw. Atomsuszeptibilität bezeichnet Pascal das Produkt aus der spezifischen Suszeptibilität und dem Molekulargewicht bezw. Atomgewicht. Geht man von der Annahme aus, daß die magnetischen Eigenschaften der diamagnetischen Elemente in ihren Verbindungen wenigstens solange erhalten bleiben, als keine besondere Strukturerscheinungen, wie Doppelbindung, Benzolkern usw. auftreten, so kann man die molekulare Suszeptiblität χ_M einer sauerstoff- und stickstofffreien Verbindung $A_\alpha B_\beta C_\gamma \ldots$ folgendermaßen ausdrücken:

$\chi_M = \Sigma_\alpha \chi_A + \lambda$, worin χ_A die Atomsuszeptibilität des Körpers A und λ eine Größe bedeutet, welche den Einfluß der Konstitution wiedergibt[2]) und daher bei normalen gesättigten Verbindungen gleich Null ist. Folgende Konstanten für die am häufigsten in organischen Stoffen vorkommenden Elemente (abgesehen vom Sauerstoff) wurden ermittelt:

Atomsuszeptiblitäten $\chi_A \cdot 10^{-7}$.

C	— 62,5	Br	— 319,2
H	— 30,5	J	— 465,0
N	— 53,0	S	— 156,0
Cl	— 209,5	⌐ [3])	erniedrigt um 57,0
⟨⟩	erhöht um — 15,0	⫢ [4])	erniedrigt um 110,0

[1]) Compt. rend. **149**, 342 [1909], **150**, 1167 [1910], **152**, 862, 1010 [1911]; Bull. soc. chim. d. France. [4] **5**, 1060 [1909], **7**, 17 und 45 [1910], **9**, 6, 79, 134, 177, 336 [1911]; Ann. Chim. et Phys. [8] **19**, 5 ff. [1910].

[2]) λ kann einen positiven oder einen negativen Wert haben.

[3]) = eine Äthylenbindung.

[4]) = zwei oder mehrere Äthylenbindungen.

Die gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den nach obigen Regeln berechneten Zahlen zeigen folgende Beispiele:

I. Kohlenwasserstoffe	Berechnet	Gefunden ($\chi_M \cdot 10^{-7}$)
Hexan	802	796
Decan	1296	1297
Diallyl	570	574
Benzol	573	574
Toluol	696,5	699
Styrol	702	700

II. Halogenverbindungen	Berechnet	Gefunden
Chlorbenzol	752	749
Brombenzol	861,5	856
Jodbenzol	1007,5	1000
Trichlorbenzol	1109	1109
Benzylchlorid	875,5	877

Bei den Halogenverbindungen hat das weitere Studium eine Komplikation ergeben: normal verhalten sich nur aromatische Halogenderivate, substituierte Essigsäuren usw. Die meisten aliphatischen Verbindungen hingegen, besonders solche, bei denen ein Halogenatom mit einem Wasserstoffatom leicht unter Bildung einer Äthylenbindung austritt, verhalten sich in sofern anormal, als sie schwächer diamagnetisch sind, wie die vorhergehenden. Bei den Monochlorabkömmlingen beträgt das Minus $32 \cdot 10^{-7}$, bei den Monobrom- und Monojodderivaten $42{,}5 \cdot 10^{-7}$. Sind zwei Halogenatome an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, so beträgt das Minus bei den Dichlorderivaten $45 \cdot 10^{-7}$, bei den Dibromderivaten $60 \cdot 10^{-7}$.

Die Differenzen zwischen den berechneten und den gefundenen Werten erläutern folgende Beispiele:

III. Anormale Halogenverbindungen:	Berechnet	Gefunden ($\chi_M \cdot 10^{-7}$)
Propylchlorid	610,5	581
Propylbromid	720	675
Isopropylbromid	720	678
Äthylbromid	596,5	555
Äthyljodid	742,5	700
Äthylenchlorid	666	621
Äthylenbromid	885,5	825

Die regelmäßige Verminderung der Magnetisierbarkeit entspricht ziemlich genau dem Eintritt einer Doppelbindung, was auf eine starke Anziehung zwischen Halogen und Wasserstoff und eine beginnende Deformierung der Kohlenstoffkette hinweist. Eine weitere starke Abnahme des Diamagnetismus tritt ein in den Fällen, wo zwei Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind (vermutlich infolge einer hinzutretenden gegenseitigen Einwirkung der Halogene); z. B. Äthylidenchlorid (berechnet 666, gefunden 598). Das nähere Studium dieser Differenzen[1]) — auch bei den entsprechenden anorganischen Halogenverbindungen — hat zu einer eigenartigen Erkenntnis geführt. Trägt man nämlich die Differenzen als Ordinaten, die Gewichte der korrespondierenden Halogengruppen als Abszissen in ein Diagramm ein, so erhält man eine Gerade, deren Winkelkoeffizient (λ) den Verlust an spezifischer Suszeptibilität für jedes Atom der Halogengruppe mißt. Die λ-Werte haben nun einen aliquoten Teil, welcher gleich $0{,}2468 \cdot 10^{-7}$ ist und in λ 1 bezw. 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 14 und 16 mal enthalten ist. Dieser aliquote Teil findet sich außerdem in den spezifischen Suszeptibilitäten der Halogene, in welchen er 15, 16 und 24 mal vorkommt. Pascal denkt sich danach das diamagnetische Halogenatom in noch kleinere identische Elemente zerlegt, deren Zahl jedoch von einem Halogen zum anderen wechseln kann und vermutet hier eine Beziehung zu den Nebenvalenzen der Halogene.

[1]) Dieselben sind z. T. außerordentlich groß; z. B. beim Chloroform 114,5, beim Hexabromaethan 498, beim Tetrajodkohlenstoff 507,5, beim Zinntetrabromid 233,5, beim Antimonpentachlorid 615,5 und beim Antimontribromid sogar 652!

Die Atomsuszeptibilität des Fluors ergibt sich aus Messungen am Fluorbenzol und p-Fluorphenetol zu $-65{,}5 \cdot 10^{-7}$; Fluor ist also viel schwächer diamagnetisch, als die anderen Halogene (abermals eine Bestätigung der Ausnahmestellung des Fluors unter den Halogenen). Der im Chlor, Brom und Jod enthaltene aliquote Teil (s. o.) findet sich auch hier; eine Abnahme der Suszeptibilität von Fluorverbindungen tritt indessen nur ein, wenn sich das Fluor zusammen mit einem anderen Halogen an demselben Kohlenstoffatom befindet. In den Säurefluoriden verhält sich das Fluor in magnetischer Beziehung wie Sauerstoff, ein Befund, der mit Beobachtungen ganz anderer Art in der anorganischen Chemie[2]) gut harmoniert.

Sauerstoff läßt die Atomsuszeptibilität der hier in Frage kommenden Elemente unberührt; dagegen wechseln die magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs mit der Struktur, d. h. mit der Art der Bindung an andere Elemente. Bei einfachen Verbindungen, d. h. solchen, welche weder eine mehrfache Bindung bezw. aromatische Kerne noch tertiäre oder quartäre Kohlenstoffatome enthalten, gelten folgende empirische Regeln. Bei Anwesenheit von ein oder mehreren Sauerstoffatomen, welche an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, wie in den Alkoholen, Äthern usw., zeigt der Sauerstoff die Atom-Suszeptibilität $-48 \cdot 10^{-7}$. Sind ein oder mehrere an Kohlenstoff doppelt gebundene Sauerstoffatome vorhanden, wie in den Aldehyden und Ketonen, so ist der Sauerstoff paramagnetisch und die Atomsuszeptibilität beträgt dann $+18 \cdot 10^{-7}$. Sind zwei an das gleiche Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatome vorhanden, wie bei den Säuren, Estern usw., so ist das doppelt gebundene Sauerstoffatom diamagnetisch mit der Suszeptibilität $-35 \cdot 10^{-7}$, während das einfach gebundene Sauerstoffatom die unveränderte Suszeptibilität ($-48 \cdot 10^{-7}$) zeigt. Merkwürdigerweise hängen die magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs außerdem noch ab von der Struktur des

[2]) Vergl. R. F. Weinland und Mitarbeiter, Ztschr. f. anorg. Chemie **20**, 30, **22**, 256 [1899]; **60**, 163 [1908].

zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes, und zwar zeigt sich 1. ein Einfluß des Kohlenstoffatoms der sauerstoffhaltigen Gruppe, denn die Gegenwart eines tertiären Kohlenstoffatoms erhöht die Suszeptibilität um $-13{,}5 \cdot 10^{-7}$, 2. ein Einfluß des außerhalb der sauerstoffhaltigen Gruppe stehenden Kohlenstoffatoms; denn ein α-ständiges tertiäres Kohlenstoffatom erhöht die molekulare Suszeptibilität um $-13{,}5 \cdot 10^{-7}$, ein quartäres in gleicher Stellung um $-16 \cdot 10^{-7}$. Der Einfluß eines Benzolkerns beschränkt sich auf das erste, der sauerstoffhaltigen Gruppe zunächst stehende Kohlenstoffatom. Ein tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom in β-Stellung erhöht die molekulare Suszeptibilität nur um $-5 \cdot 10^{-7}$, ein quartäres in γ-Stellung wiederum um $-18 \cdot 10^{-7}$, bei weiterer Entfernung von der sauerstoffhaltigen Gruppe verschwindet der Einfluß der Struktur der Kohlenstoffkette. Schließlich wird die Suszeptibilität des Sauerstoffes noch durch Doppelbindungen beeinflußt, besonders, wenn tertiäre und quartäre Kohlenstoffatome in δ- und ε-Stellung zur sauerstoffhaltigen Gruppe stehen.

Folgende Beispiele zeigen die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten bei den verschiedenen sauerstoffhaltigen Körperklassen:

IV. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester	Berechnet	Gefunden ($\chi_M \cdot 10^{-7}$)	IV. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren und Ester	Berechnet	Gefunden ($\chi_M \cdot 10^{-7}$)
Methylalkohol	232,5	228	Methylazetat	453,5	455
Äthylalkohol	356	357	Äthylazetat	577	575
Glykol	404	403	Methylmalonat	722	726
Äther	603	603	Äthylsuccinat	1093	1096
Butylaldehyd	476	477	Phenol	634,5	635
Azeton	352,5	351	Benzaldehyd	633,5	633
Ameisensäure	206,5	207	Azetophenon	757	754
Essigsäure	330	329	Benzylazetat	970,5	970
Isobutylalkohol	616,5	616	Äthylbenzoat	981,5	982
Isoamylalkohol	731,5	733	Benzoylchlorid	812,5	812
Benzylalkohol	760,5	764			

Die beträchtliche Differenz in den Atomsuszeptibilitäten des einfach oder doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs gestattete schließlich sogar die magnetische Untersuchung tautomerer Stoffe, speziell von β-Ketonsäuren und β-Diketonen, wie folgende Beispiele zeigen:

Molekulare Suszeptibilität $\chi \cdot 10^{-7}$.

	Gefunden	Berechnet	
		für Ketoform	für Enol
Azetessigester (alt)	754	745	799
Azetessigester (frisch)	781	745	799
Äthylazetessigester	1014	1019	1054
Benzoylessigester	1200	1165,5	1220
Azetylazeton	585	520,5	575 (für Mono) 601,5 (für Di)

Danach würde frischer Azetessigester im wesentlichen aus der Enolform bestehen. Bekanntlich ist der Azetessigester nach den neuesten Untersuchungen von Kurt H. Meyer[1]) sowie von L. Knorr[2]) ein Gemenge aus viel Keton und wenig Enol (für den sog. Gleichgewichtsester ca. 7,4 bezw. 2%). Hier scheint also die Pascalsche Methode einstweilen zu versagen; gerade auf dem Gebiete der Tautomerie haben sich ja die chemischen Methoden den physikochemischen gegenüber als überlegen erwiesen. Immerhin ist es von Interesse, daß die für Azetylazeton gefundene Zahl dieses als ein Gemisch des Glykols $CH_3 \cdot C(OH) = C = (OH) \cdot CH_3$ mit dem Ketonalkohol $CH_3 \cdot CO \cdot CH = C(OH) \cdot CH_3$ erscheinen läßt. Die Chinone verhalten sich in magnetischer Beziehung wie Diäthylendiketone; Benzochinon selbst hat die molekulare Suszeptibilität — $430 \cdot 10^{-7}$ (berechnet für die Ketoform — $425 \cdot 10^{-7}$).

Die schwefelhaltigen organischen Verbindungen verhalten sich anders wie die sauerstoffhaltigen (der Schwefel ist dia-

[1]) Liebigs Annal. 380, 212 ff. [1911], Berichte d. deutsch. chem. Ges. 44, 2718 [1911].

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 44, 1138 [1911].

magnetisch im Gegensatz zu dem paramagnetischen Sauerstoff und behält seine Atomsuszeptiblität (— 156 · 10^{-7}) bei), z. B. Äthylsulfid gefunden 707 · 10^{-7}, berechnet 711 · 10^{-7}).

Der Stickstoff ist diamagnetisch; seine Empfindlichkeit wird durch Strukturverhältnisse wenig beeinflußt. Immerhin müssen Amine und Nitrile in zwei Klassen geteilt werden, in die aliphatischen mit der Suszeptibilität des Stickstoffs = — 58 · 10^{-7} und in die aromatischen mit dem Wert — 48 · 10^{-7}. Der Grad der Übereinstimmung von Berechnung (I) und Beobachtung (II) ist aus folgenden Beispielen zu ersehen:

	I	II		I	II
Isobutylamin	643,5	642	Anilin	651,5	651
Triisobutylamin	1631,5	1633	Methylanilin	775,0	775
Propylendiamin	608,5	605	Methylbenzylanilin	1380	1379
Propylcyanid	511,5	514	Phenylhydrazin	740	737

Erscheint der Stickstoff als Glied eines heterozyklischen Ringes, so besitzt er die Suszeptibiliiät der aromatischen Amine und ist magnetochemisch einer CH_2-Gruppe äquivalent. In gewissen Nitrilen, bei denen der CN-Gruppe ein negatives Radikal benachbart ist, sind die gefundenen Zahlen bedeutend größer, als die berechneten Werte (z. B. Benzylcyanid gefunden 824, berechnet 776,5). Die Aminoazokörper verhalten sich in magnetischer Beziehung, wie wahre Azokörper. Die Oxyazokörper zeigen dagegen Abhängigkeiten von der Temperatur sowie von den am Sauerstoff vorgenommenen Substitutionen. Auch die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe wurden magnetochemisch untersucht, ebenso die jüngst entdeckten Phänomene der Chromoisomerie (Hantzsch): die farblosen Formen von Metallsalzen der Nitrophenole usw. verhalten sich danach, wie normale Phenolate, während die gefärbten Formen die Eigenschaften der tautomeren Chinonderivate zeigen; so lieferte das farblose Silbersalz des 2,4,6-Tribromphenols den Wert $\chi m = -1861 \cdot 10^{-7}$, das rote dagegen den Wert $\chi m = -1560 \cdot 10^{-7}$.

In den Oximen verhält sich der Stickstoff dem Sauerstoff gegenüber wie ein tertiäres Kohlenstoffatom. In den Nitrosoderivaten ist der doppelt an Stickstoff gebundene Sauerstoff der NO-Gruppe paramagnetisch, wie in der Aldehyd- bezw. Ketogruppe; seine Atomsuszeptibilität beträgt hier $+ 36 \cdot 10^{-7}$. In den Nitroverbindungen ist der Sauerstoff, wie in den Säuren, Estern usw. diamagnetisch, und zwar bewirkt die Nitrogruppe in den aromatischen Verbindungen eine Zunahme von $- 97 \cdot 10^{-7}$, in den aliphatischen eine solche von $- 92 \cdot 10^{-7}$. In beiden Reihen besitzt jedes Sauerstoffatom den Wert $- 17 \cdot 10^{-7}$. Die berechneten und gefundenen Zahlen sind für einige Verbindungen dieser Reihe aus folgender Tabelle zu ersehen:

	Berechnet	Gefunden
α-Benzaldoxim	723	726
Nitrosobenzol	569,5	573
Nitrobenzol	639,5	641
Nitroäthan	369,5	369
p-Nitrophenol	701	698

Der Einfluß von Doppelbindungen auf die Suszeptibilität des Stickstoffs gestaltet sich folgendermaßen:

Eine Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen erniedrigt die molekulare Suszeptibilität um $19 \cdot 10^{-7}$, eine solche zwischen einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom um $85 \cdot 10^{-7}$, während eine dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff Stickstoff und eine Erniedrigung von $8 \cdot 10^{-7}$ hervorruft. Zwei Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff (wie in den Azinen) verkleinern die Empfindlichkeit nur um $100 \cdot 10^{-7}$ (statt um 170), ebenso die gleichzeitige Gegenwart einer C = C- und C = N-Bindung in derselben Kette nur um $128 \cdot 10^{-7}$. Bei ringförmigen Verbindungen ist auch die Zahl der Ringglieder von Einfluß: die Erniedrigung der molekularen Suszeptiblität beträgt z. B. beim Cyklohexan $31 \cdot 10^{-7}$, beim Cyklopropan dagegen $75 \cdot 10^{-7}$. Ferner verhält sich in magnetischer Beziehung ein Ring aus sechs Kohlenstoffatomen (Cyklohexan) nahezu gleichwertig

einem Ring aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom (Piperidin). Die Einführung von Doppelbindungen in eine geschlossene Kette bewirkt eine regelmäßige Erniedrigung des Diamagnetismus (Gesamterniedrigung im Cyklohexadiën z. B. $110 \cdot 10^{-7}$).

Beim Benzol ergeben sich Widersprüche mit der Kekuléschen Formel; die Resultate lassen sich besser mit der Diagonalformel vereinigen. Für die aromatischen Verbindungen hat Pascal jüngst folgende Regeln aufgestellt: 1. Jede Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung im Kern bewirkt eine Abnahme der Suszeptibilität um $11 \cdot 10^{-7}$; diese Regel soll sowohl für Amine vom Typus des Anilins gelten, wie für diejenigen vom Typus des Pyridins. 2. Die Struktureigentümlichkeiten der Seitenketten werden vom Kern nicht merklich beeinflußt. 3. Die durch die Kernstruktur hervorgerufene Verstärkung des Diamagnetismus berechnet sich für das mononukleare Kohlenstoffatom (Benzol, Pyridin) zu $2{,}5 \cdot 10^{-7}$, für das dinukleare Kohlenstoffatom (Naphtalin, Chinolin) zu $32 \cdot 10^{-7}$, für das trinukleare Kohlenstoffatom (Chrysen) zu $42 \cdot 10^{-7}$. Diese Regeln sollen auch für Fünfringe, wie Inden und Furan zutreffend sein. In bezug auf den Einfluß der Ring-Kohlenstoffatome auf die magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffes in O-haltigen Verbindungen ist ein Ringkohlenstoffatom ohne kohlenstoffhaltige Seitenketten einem tertiären, im andern Falle einem quartären Kohlenstoffatom (s. o.) gleichzustellen.

In den Äthern (ferner im Benzophenon und Xanthon) heben sich die Einflüsse der beiderseitigen tertiären bezw. quartären Kohlenstoffatome auf das Sauerstoffatom gegenseitig auf (also nur, wenn eine offene sauerstoffhaltige Kette zwei gleichartige Radikale verbindet). Im Anthrachinon bleibt dagegen der Einfluß von acht mononuklearen und vier dinuklearen Ringkohlenstoffatomen bestehen, ein Verhalten, welches zugunsten der Diagonalbindung gedeutet wird. Endlich wurde gefunden, daß jede Methoxylgruppe die molekulare Suszeptibilität um $5 \cdot 10^{-7}$ erniedrigt.

Einige Beispiele mögen wiederum zeigen, wie weit die nach diesen empirischen Regeln berechneten Zahlen mit den beobachteten Werten übereinstimmen.

I. Ringförmige Kohlenwasserstoffe	Berechnet	Gefunden	II. Sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen	Berechnet	Gefunden
Cyklohexan	710	710	Zimmtalkohol	908	907
Cyklohexen	608	608	Triphenylkarbinol	1830	1830
Diphenyl	1085	1087	Phenyläther	1133	1125
Triphenylmethan	1720,5	1715	Benzophenon	1129,5	1127
Naphtalin	953	956	Xanthon	1126,5	1125
Anthrazen	1333	1346	Anthrachinon	1231	1246
Chrysen	1542	1541	Phenanthrachinon	1124	1103
Inden	885,5	883	Anisaldehyd	813,5	805

III. Stickstoffhaltige aromatische Verbindungen	Berechnet	Gefunden
Benzalanilin	1041	1046
Azobenzol	1160	1160
Benzalazin	1281	1287
Pyridin	515,5	513
Chinolin	895,5	890
Acridin	1275,5	1283
Phenylhydroxylamin	714,5	710

Wie man sieht, hat Pascal ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial aus den Hauptgebieten der organischen Chemie zusammengetragen. Die konstitutionellen Einflüsse sind zum Teil so subtiler Art, daß andere physikalische Hilfsmethoden, wie z. B. die so vielfach benützte refraktometrische davor zurücktreten müssen. Es gibt sich hier nicht nur der ungesättigte Zustand zahlenmäßig zu erkennen, sondern auch die Stellung einzelner Elemente, die ringförmige Bindung, Zahl der aromatischen Kerne usw. Eine Anwendung dieser magnetochemischen Methode zur Aufklärung der Konstitution einer neuen oder wenig untersuchten Verbindung ist meines Wissens bisher nicht gemacht worden. Der praktische Wert der Methode muß sich also erst zeigen: es ist möglich, daß sich häufig zu viel Einflüsse überlagern werden, um ein klares und zuverlässiges Bild zu be-

kommen; manche Faktoren mögen auch hinsichtlich ihrer Wirkung noch nicht ganz erkannt sein, aber zweifellos ist dem organischen Chemiker ein neues physikalisches Hilfsmittel in die Hand gegeben, dessen Anwendung einfach und bequem ist.

Die magnetische Doppelbrechung organischer Flüssigkeiten.

Die organische Chemie verfügt bekanntlich über weitere Hilfsmittel, bei denen magnetische Kräfte benutzt werden, die magnetische Drehung der Polarisationsebene[1]) (systematisch in weitem Umfange untersucht von W. H. Perkin) und die magnetische Doppelbrechung. Diese Phänomene haben mit der eigentlichen Magnetochemie nichts zu tun; es soll aber doch nicht unerwähnt bleiben, daß A. Cotton[2]) neuerdings die magnetische Doppelbrechung bei einer großen Zahl von reinen organischen Flüssigkeiten untersucht hat[3]). In Erweiterung früherer Beobachtungen ergab sich, daß diese magneto-optische Erscheinung in ausgesprochenem Maße von der Konstitution abhängig ist: der aliphatischen Reihe angehörige Flüssigkeiten erwiesen sich stets als „inaktiv", während die aromatischen Verbindungen (einschließlich der Pyridine usw.) eine positive magnetische Doppelbrechung zeigen. Die Reaktion auf echt aromatische Körper ist sehr scharf, insofern der Effekt schon ganz verschwindet, wenn man die Doppelbindungen eines Benzolkerns nur teilweise aufhebt. Substituenten beeinflussen die spezifische magnetische Doppelbrechung, ebenso die Substitution in Ortho-, Meta- und Parastellung.

---

[1]) Näheres siehe bei W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. I, 499 [1891].

[2]) Cotton und Mouton, Annal. Chim. et Phys. [8] **20**, 194 [1910]; Compt. rend. **151**, 862 [1911].

[3]) Vergl. Chemik. Ztg. **35**, 1092 [1911].

V. Die Magnetonen-Theorie von Pierre Weiss[1])

Diese Theorie, welche erst im Laufe dieses Jahres bekannt wurde, ist so bedeutungsvoll nicht nur für magnetische und magnetochemische Probleme, sondern voraussichtlich auch für allgemein chemische Fragen, daß ihr wesentlicher Inhalt hier kurz wiedergegeben werden soll, obwohl die betreffenden Überlegungen und Untersuchungen rein physikalischer Natur sind.

Ausgehend von Langevins kinetischer Theorie[2]) des Para- und Diamagnetismus nimmt Weiss an, daß jedes Molekül von der Gesamtheit der benachbarten Moleküle eine Wirkung erfährt gleich der eines homogenen Feldes NI (I = Magnetisierungsintensität). Dieses Feld wird das molekulare Feld genannt. Im äußeren Felde Null hat die Intensität der Magnetisierung einen endlichen Wert. Die Theorie des molekularen Feldes verlangt nun — in Übereinstimmung mit dem Experiment —, daß oberhalb des Temperaturpunktes (des sog. Curiepunktes), bei welchem der Ferromagnetismus verschwindet, der reziproke spezifische Magnetisierungskoeffizient sich linear ändert, in dem Maße, wie sich die Temperatur von dem Curiepunkt entfernt. Man kann daher die Größe der spezifischen Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt berechnen. Diese ist das magnetische Moment des Moleküls. Für die Berechnung muß man die Zahl der Freiheitsgrade der Rotation des Moleküls kennen; diese kann nur eine ganze einfache Zahl sein. Messungen am Magnetit zwischen 600° und 1350° ergeben nun in der graphischen Darstellung $\left(\frac{1}{\chi \cdot 10^6}\right.$ als Funktion der Temperatur$\left.\right)$ fünf einander folgende gerade Linien (durch kleine Knicke unterbrochen), welche fünf Zustände des Magnetits darstellen. Unter der Voraussetzung, daß die Masse des Moleküls unverändert

[1]) vergl. Compt. rend. **152**, 79, 187, 367 und 688 [1911] und Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **31**, 5 [1911].

[2]) Eine kurze Rekapitulation dieser Theorie findet man bei P. Weiss, Physik. Zeitschr. **9**, 358 [1908].

bleibt, d. h. daß keine Polymerisation[1]) eintritt und, daß die Freiheitsgrade erhalten bleiben, kann man nunmehr die spezifische Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt der Reihe nach mit Hilfe der fünf Geraden berechnen, und man findet dann fünf Werte (die sog. Curieschen Konstanten), deren Quadratwurzeln untereinander in den Verhältnissen 4 : 5 : 6 : 8 : 10 stehen. Unter der Annahme, daß das Molekül Fe_3O_4 vier Freiheitsgrade der Rotation besitzt, ergibt sich aus der ersten Geraden für die spezifische Magnetisierung beim absoluten Nullpunkt der Wert 97,7, eine Zahl, welche nahe der bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs gemessenen (95,9) liegt. Die Existenz der einfachen Verhältniszahlen, welche durch diese Differenz nicht weiter berührt sind, führt zu dem Schlusse, daß das magnetische Moment des Moleküls bei gewissen Temperaturen plötzlich um einen bestimmten Betrag wächst, der einmal oder zweimal $^1/_4$ des magnetischen Momentes des Moleküls bei tiefen Temperaturen ausmacht. Die Produktion dieses aliquoten Teils des magnetischen Molekularmomentes besteht entweder in der Änderung der Größe oder in der Änderung des Abstandes der Pole.

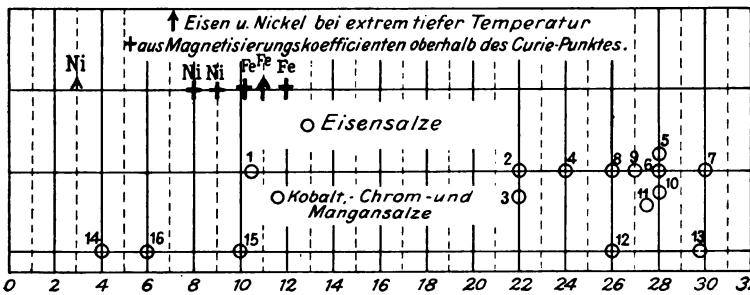
Weiss hat dann diese Resultate verallgemeinert, indem er die Theorie zunächst auf gelöste paramagnetische Stoffe anwandte, wobei die Moleküle des Lösungsmittels nicht störend wirken. Bezeichnet man mit σ_m das magnetische Moment des Grammoleküls beim absoluten Nullpunkt, wo die parallele Lage der Elementarmagnete durch Wärmestöße nicht gestört wird, mit R die Gaskonstante für ideale Gase (bezogen auf das Grammolekül) und mit C_m die Curiesche Molekularkonstante, so hat man

$$\sigma_m^2 = 3R \cdot C_m \quad (R = 83{,}155 \cdot 10^6 \text{ Erg pro Grad}).$$

Die so berechneten Werte für die absolute spezifische Sättigungsmagnetisierung von Metallen in Lösung sind im allgemeinen größer als diejenigen, welche an den Metallen selbst gemessen wurden, aber von derselben Größenordnung wie diese. Die Sättigungsmagnetisierungen sind der besseren Übersicht halber

[1]) Bei Annahme einer Polymerisation müßten die Massen der Moleküle mit steigender Temperatur immer größer werden, was sehr unwahrscheinlich ist.

graphisch zusammengestellt (vergl. Fig. 25), und zwar von oben nach unten — die Momente der Grammatome gemessen am Eisen und Nickel bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs[1]), dann Momente aus Messungen der Magnetisierungskoeffizienten oberhalb des Curieschen Punktes[2]), und endlich Momente aus Messungen von Magnetisierungskoeffizienten verschiedener Lösungen[3]).



1. Ferricyankalium.
2. Eisenammoniumpyrophosphat.
3. Eisenammoniumcitrat.
4. Ferrinatriumpyrophosphat.
5. Ferrinatriummetaphosphat.
6. Ferrichlorid.
7. Ferrisulfat.
8. Ferrokaliummetaphosphat.
9. Ferronatriumoxalat.
10. Ferronatriumpyrophosphat.
11. Ferrosulfat.
12. Kobaltchlortür.
13. Manganosulfat.
14. Kaliumpermanganat.
15. Cuprisulfat.
16. Cupriammoniumsulfat.

Fig. 25.

Alle diese Bestimmungen enthalten deutlich einen gemeinsamen aliquoten Teil (besonders auffallend ist der gleiche Abstand zwischen den Punkten 2, 4, 8, 6 und 7. Die genauesten Bestimmungen dieses aliquoten Teils der Momente der Grammatome, welcher fortan mit m bezeichnet werden soll, erhält man aus den Messungen an Eisen und Nickel bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (in der Figur mit ↑ bezeichnet). Man dividiert die Momente der Grammatome bei tiefer Temperatur (spez. Sättigung $\sigma_0 \times$ At.-Gew.) durch die betreffende Zahl, welche sich aus der horizontalen Achse der graphischen Anordnung ergibt:

[1]) In der Figur mit ↑ bezeichnet.
[2]) In der Figur mit + bezeichnet.
[3]) In der Figur mit ○ bezeichnet.

Eisen . . . . $\frac{12360}{11} = 1123{,}6$

Nickel . . . $\frac{3370}{3} = 1123{,}3$

Mittel 1123,5

Da die Zahl der Atome im Grammatom (N) nach Perrin $68{,}5 \cdot 10^{22}$ beträgt, so ist der Quotient $\frac{m}{N} = 16{,}4 \cdot 10^{-22}$ das Moment des Elementarmagneten, das dem aliquoten Teil der Momente der Grammatome entspricht. Dieses ist das Magneton, welches sich in den Atomen der magnetischen Elemente findet: es ist ein universeller Bestandteil der Materie. Daß diese Magnetonen in letzter Linie wieder auf Elektronen[1]) zurückzuführen sind, kann man schon jetzt vermuten.

Übrigens gelangt man auch von den Werten für die molekularen Sättigungen gelöster Eisensalze (in Fig. 25 auf der 2ten Horizontallinie von oben mit o bezeichnet) zu dem aliquoten Teil m, und zwar zu der Zahl 1122,1, welche nur sehr wenig von dem Wert abweicht, welcher oben aus den Messungen an ferromagnetischen Metallen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgeleitet wurde. Die Anzahl der Magnetonen in den bisher untersuchten Eisensalzen bewegt sich zwischen 10 und 30. Die komplexen Salze, wie Ferricyankalium, haben eine kleine Magnetonzahl; die höchste Zahl weist das Ferrisulfat mit 30 auf.

[1]) Die Elektronen sind schon von F. Richarz (vergl. Wied. Annal. **52**, 410 [1894] und Physikal. Ztschr. **12**, 151 [1911]) zur Erklärung des Ferromagnetismus der Heuslerschen Legierungen herangezogen worden. Nach Richarz soll die Rotation der Elektronen in den paramagnetischen Atomen der Komponenten stark behindert sein, in dem Molekül der Legierung aber wegen deren besonderer Struktur frei vor sich gehen können. Die Hysterese wird durch die Annahme erklärt, daß die Richtung der Molekularmagnete (der zirkulierenden Elektronen), die im allgemeinen sowohl als Richtung der rotierenden Elektronen in der Molekel also auch mit der Molekel stattfinden kann, nur unter Überwindung eines reibungsähnlichen d. h. irreversiblen, Wärme erzeugenden molekularen Widerstandes geschehe. Die Elektronentheorie wurde ferner von R. Gans für die theoretische Deutung des Ferromagnetismus benutzt, vergl. Nachr. K. Ges. Wissensch. Göttingen, **1910**, 197.

Der Unterschied zwischen der experimentell gefundenen Anzahl der Magnetonen und der ganzen Zahl ist — auch bei den aus den Messungen an festen paramagnetischen Stoffen sich ergebenden Werten — sehr gering, wie aus folgender Tabelle[1]) zu ersehen ist.

	σ_m = molekulare Sättigung	$n = \frac{\sigma_m}{1123{,}5}$	n' = ganze Zahl	$\frac{n' - n}{100\,n}$
$FeCl_2$ (sublimiert)	32 400	28,83	29	0,58
$FeCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$	30 300	26,99	27	0,03
$FeF_2 \cdot 3NH_4F$	32 660	28,94	29	0,46
$FeF_2 \cdot 2NH_4F \cdot H_2O$	32 800	29,19	29	0,64
Mn_2O_4	20 190	17,97	18	0,16
$CrCl_2$	22 510	29,04	29	0,18
$[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$	22 650	20,16	20	0,8
V_2O_3[2])	12 269	10,92	11	0,73
V_2O_3[2])	3 442	2,99	3	0,33

Die neuesten Untersuchungen über die ferromagnetischen Metalle haben dann noch das folgende ergeben: Nickel enthält — oberhalb des Curiepunktes — eine ganze Zahl von Magnetonen (8 bezw. 9). Für Kobaltmetall beträgt die Magnetonzahl bei sehr tiefer Temperatur 9, oberhalb des Curiepunktes (1100°) dagegen 15[3]). Beim Eisen ändert sich der Magnetisierungskoeffizient plötzlich beim Übergang von β- zu γ- und von γ- zu δ-Eisen. Das β-Gebiet zerfällt in zwei Teile, β_1 und β_2, von denen jeder seine Curiesche Konstante besitzt: bei der Berechnung der Magnetonenzahl erhält man keine ganze Zahlen. Wenn man an der Bedingung der ganzen Zahlen festhalten will, so bleibt, da bedeutende Versuchsfehler unwahrscheinlich sind, nur folgende Hypothese übrig: das Molekül des β-Eisens ist Fe_3, das des γ-Eisens Fe_2 und das des δ-Eisens einatomiges Fe. Dann findet man für β_1-Eisen 12, für β_2-Eisen 10 und für γ-Eisen 20 Magnetonen. Das

[1]) Die letzte Kolumne gibt die Differenzen zwischen n' und n in Prozenten an.

[2]) Unveröffentlichte Messungen von E. Wedekind und C. Horst.

[3]) Nach einer gefl. Privatmitteilung von P. Weiss-Zürich an den Verfasser.

Magneton hat also, wie man sieht, Aussicht, ein neues Hilfsmittel zur Erforschung der Molekularstruktur zu werden.

Sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß jedes magnetische Metall — je nach den äußeren Bedingungen — verschiedene Magnetonzahlen[1]) hat, Nickel hat z. B. in der Nähe des absoluten Nullpunktes 3, über 400° 8, über 900° 9 Magnetonen und als Ion in den Lösungen der Salze 16. Beim Eisen liegen die Verhältnisse noch komplizierter, da an den Lösungen verschiedener Salztypen auch verschiedene Magnetonenzahlen beobachtet wurden. Es läßt sich also keine eindeutige Reihenfolge der Metalle — weder im freien noch im ungelösten Zustande — nach der Magnetonenzahl aufstellen. Da die Anzahl der Magnetonen eigentlich ein Maß der Magnetisierbarkeit sein sollte, so erscheint es zunächst auffallend, daß stark magnetisierbare Substanzen eine relativ kleine Magnetonzahl haben im Vergleich mit manchen schwach magnetischen Stoffen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß erstere ferromagnetisch sind, d. h. daß die Wechselwirkungen zwischen den Molekularmagneten das äußere Feld unterstützen; außerdem ist man bei den schwach magnetischen Substanzen — auch bei Anwendung der stärksten Felder — noch weit von der Sättigung entfernt[2]). Beim absoluten Nullpunkt ist die Magnetonenzahl natürlich ohne weiteres ein Maß der Magnetisierbarkeit.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Magneton den Charakter eines in allen magnetischen Atomen enthaltenen Elementarmomentes hat, und daß es für die magnetischen und magnetochemischen Erscheinungen eine ähnliche fundamentale Rolle spielen wird, wie für die elektrischen Erscheinungen das unteilbare Element der Elektrizitätsmenge, das Elektron.

---

[1]) Es gibt gegenwärtig noch kein Mittel, sich die Magetonenzahlen für die Zustände zwischen dem absoluten Nullpunkt und dem Curiepunkt zu verschaffen, da entweder die Curieschen Konstanten direkt oder indirekt zugänglich sein müssen oder bei Ferromagnetismus eine Messung in der Nähe des absoluten Nullpunktes zu erfolgen hat.

[2]) Die kinetische Theorie gestattet indessen, die Sättigung indirekt zu berechnen.

Stichwort- und Sachregister.

Äther 102
Äthylenbindung 94
Äthylsulfid 100
Aldehyde 98
Alkohole 98
Aluminium 80
Aluminiumoxyd 88
Amine 100
Aminoazokörper 100
Ammoniak 92
Anthrachinon 102
Antimontrichlorid 96
Antimonpentachlorid 96
Atommagnetismus (Definition) 11
Atomsuszeptibilität (Definition) 94
Ballistische Methode 13
Benzol 102
Bor 77
Cer 66, 72
Cergruppe 90
Cerochlorid (gelöst) 72
Chinone 99
Chloroform 96
Chromborid 44
Chromichlorid (Magnetonzahl) 109
Chromisalze (gelöst) 65
Chromnickel 23, 30
Chromnitrid 44
Chromoisomere 100
Chromosalze (gelöst) 65
Chromoxyde (ferromagnetische) 42
Chromsesquioxyd 44
Chromsulfürsulfid 44
Chromylsubchlorid 44
Cuprisalze 60, 88 106
Cuprosalze 60, 89
Curiesche Konstanten 106
Curiepunkt 105
Curiesches Gesetz 83, 87
Cyan 93
Diamagnetische Stoffe (Definition) 6, 67
Dysprosium 90
Eisen 19 ff.
— (Magnetonzahl) 109
Eisenmodifikationen 21, 109
Eisenamalgam 41
Eisenarsenide 50
Eisenborid 41
Eisenkarbonyl 41
Eisenkies 38
Eisenoxydul 41
Eisenoxyduloxyd (unmagnetisches) 40
Eisensalze (gelöst) 62 ff.
— (komplexe) 66, 107,
Elektronen 108
Entmagnetisierende Kraft 11
Erbium 66, 90

Erden (seltene) 89 ff.
Ester 98
Europium 90
Feldstärke (Einheit) 3
Ferrichlorid (Magnetonzahl) 109
Ferricyankalium 41, 107
Ferrioxyd 37
Ferrisulfat (Magnetonzahl) 108
Ferrite 39
Ferromagnetische Stoffe (Definition) 6, 19
Ferromagnetisierung, spezifische 77
Ferrocyankalium 41
Ferrosulfat 87
Fluor (Atomsuszeptibilität) 97
Gadolinium 66, 69
Halogenverbindungen (organische) 95, 96
Hexamminchrominitrat 89
Hexamminnickelobromid 89
Holmium 90
Hondasches Gesetz 85
Hysterese 9
Jungfräuliche Kurve 9
Kalium 80
Keltium 92
Kobalt 21 ff.
— (Magnetonzahl) 109
Kobaltamalgam 41
Kobaltborid 41
Kobaltiake 89
Kobaltsalze (gelöst) 62
Koerzitivkraft 10
Kohlendioxyd 92
Kohlenoxyd 92
Kohlenstoff (Diamant u. Graphit) 71
Kohlenwasserstoffe (Tab.) 95
Lanthan 90
Latent-ferromagnetische Elemente 80
Magnesium 80
Magnesia 88
Magnet 1, 2
Magneteisenstein (Magnetit) 37, 38
Magnetisch inaktive Lösungen 61
Magnetische Analyse 92
— Chromverbindungen 42
— Doppelbrechung 104
— Drehung d. Polarisationsebene 104
— Induktion 4
— Kraftlinien 2
— Manganverbindungen 48 ff.
— Reihenfolge der Elemente 71
— Untersuchungsmethoden 12 ff.
— Vanadiumverbindungen 59
— Wagen 16
Magnetischer Kreisprozeß 8
— Umwandlungspunkt des Eisens 32
— — — Nickels 33
— — — Kobalts 34
— — von Manganverbindungen 53, 55
Magnetisches Feld 3
— Manometer 61
— Moment 3
Magnetisierbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen 86
— gelöster Salze 60
Magnetisierung (Intensität), Definition 5
Magnetisierungskoeffizient s. Suszeptibilität
Magnetochemische Betrachtungsweise 69
Magneton (Definition) 108
Magnetonen-Theorie 105 ff.
Magnetometrische Methode 12
Mangan 44, 71, 74
Mangan-aluminium-legierungen 47
— aluminium-bronzen 45
— antimonide 50, 51, 52, 53, 55

Mangan-arsenide 50
— boride 48, 49
— dioxyd 58
— karbid 59
— legierungen (ferromagnetische) 44 ff.
Manganisalze (gelöst) 65
Mangannitride 58
Manganosalze (gelöst) 64
Manganoxyd (Mn_3O_4) 109
Mangan-phosphide 49
— selenid 58
— silizid 59
— sulfid 58
— tellurid 58
— wismutid 50
— zinnverbindungen 46, 56, 57
Metalloide 80
Mischkristallarten ferromagnetischer Metalle 28
Molekulares Feld 105
Molekularmagnetismus (Definition) 11
Molekularmagnetismus der Salze ferromagnetischer Metalle 64
Molekularsuszeptibilität 94
Naphtalin 102
Natrium 80
Neodym 90
Neoytterbium 91
Nickel 21 ff.
Nickel (Magnetonzahl) 109
Nickel-aluminium 30
— amalgam 41
— borid 41
— eisen 23 ff.
— karbonyl 41
— kobaltlegierungen 26
— stahl 25
Nitrile 100
Nitroverbindungen 101
Nitrosoverbindungen 101
Organische Magnetochemie 93
Oxime 101
Oxyazoverbindungen 100
Palladium 80
Paramagnetische Stoffe (Definition) 6, 67
Pascalsche Wage 17
Permanente Magnete 10
— Magnetisierbarkeit ferromagnetischer Manganverbindungen 54, 57
— Magnetisierung 18
Permeabilität (Definition) 6
Piperidin 102
Platin 80
Platinchlorwasserstoffsäure (Salze) 89
— cyanwasserstoffsäure (Salze) 89
Praseodym 90
Pyrrothin 38
Quecksilber 76
Rangordnung der ferromagnetischen Metalle (in Lösung) 64
Reihenfolge der Elemente nach ihrer Magnetisierbarkeit 71
Remanenz 10, 18, 68
Ringförmige Kohlenwasserstoffe 103
Samarium 66, 90
Sauerstoff, Gas 72
—, Atomsuszeptibilität in organ. Verbindungen 97
Sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen 103
Säurefluoride 97
Säuren, organische 98
Scandinerde 91
Schlußjochmethode 15
Schwefelkohlenstoff 92
Schwefelwasserstoff 92
Schweflige Säure 93

Spezifische Magnetisierung (Definition) 11
— Suszeptibilität (Definition) 11
Stahl 20 ff.
Stickstoff, Atomsuszeptibilität in organ. Verbindungen 100
Stickstoffdioxyd 93
Stickstoffhaltige aromatische Verbindungen 103
Stickstofftetroxyd 92
Suszeptibilität (Definition) 7
Suszeptibilität-Atomgewicht-Kurve 78
Suszeptibilität anorganischer Verbindungen 87
— organischer Verbindungen 94
— d. Elemente (Tab.) 74—76
— d. Elemente bei höheren Temperaturen (Tab.) 81
Suszeptibilität-Temperatur-Kurven einiger Elemente 83
Tantal 80
Tautomere Verbindungen 99
Terbium 90
Temperatureinfluß auf ferromagnetische Elemente und ihre Legierungen 31
Thallium 84
Thorium 80
Thulium 90
Titan 60, 74, 77
Umwandlungspunkte s. magnetische Umwandlungspunkte
Uran 80
Vanadium 79, 74
Vanadiumverbindungen (magnetische) 59, 60
Verbindungen ferromagnetischer Metalle mit nichtmetallischen Elementen 37
Verbindungen ferromagnetischer Metalle mit anderen Metallen (Tab.) 27
Wasser 92
Wolfram 80
Wismut 70, 87
Yttererde 90
Zinn 71, 84, 96
Zugkraftmethoden 16

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin
W 35. Schöneberger Ufer 12a

Leitfaden der graphischen Chemie. Erläuterung einiger wichtiger Schulbeispiele mit fünf zusammenlegbaren Raummodellen und fünf Textfiguren von **Dr. R. Kremann,** a. o. Professor der allgemeinen und physikalischen Chemie an der Universität Graz. In Mappe 6 Mk. 60 Pfg.

Anleitung zu den analytisch-chemischen Übungen für Anfänger. Zusammenfassung des bisherigen Lehrganges am Chemischen Institut der Universität Graz von **Professor Dr. R. Kremann** und **Mag.-Pharm. K. Kaas.** Zweite, neubearbeitete Auflage. Geheftet 3 Mk., gebunden 4 Mk.

Chemisch-technisches Praktikum. Übungsbeispiele aus der chemisch-technischen Analyse für Studierende an technischen Hochschulen und Universitäten von **Dr. ing. Wilhelm Moldenhauer,** Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Mit zahlreichen Textabbildungen. Gebunden 6 Mk. 80 Pfg.

Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohlenstoffs. Von **Professor Dr. Jul. Schmidt.** Geheftet 3 Mk. 20 Pfg.

Kalorimetrische Methodik. Ein Leitfaden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper, einschließlich Nahrungsstoffe und Stoffwechselprodukte und zur Messung der tierischen Wärmeproduktion von **Dr. W. Glikin.** Mit 51 Textfiguren. Geheftet 10 Mk., gebunden 11 Mk.

Ausführliche Prospekte gratis und franko

Verlag von Gebrüder Borntraeger in Berlin
W 35 Schöneberger Ufer 12a

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Herausgegeben von **Dr. H. Großmann,** Privatdozent an der Universität Berlin.

Wie bisher wird auch fernerhin über die auf den einzelnen Gebieten gemachten wirklichen Fortschritte von sachverständigen Beurteilern mit möglichster Schnelligkeit und objektiver Kritik im Zusammenhang berichtet werden.

Die Fortschritte erscheinen monatlich einmal in deutscher Sprache. Zirka 25 Druckbogen bilden einen Band zum Preise von 16 Mark. Band I—IV liegen abgeschlossen vor; Band V befindet sich im Erscheinen.

Metallographie. Ein ausführliches Lehr- und Handbuch der Konstitution und der physikalischen, chemischen und technischen Eigenschaften der Metalle und metallischen Legierungen von **Dr. W. Guertler,** Privatdozent an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

Das Werk wird zwei Bände umfassen. Der erste im Erscheinen begriffene Band behandelt die Konstitution der Legierungen. Die neun ersten Lieferungen liegen bereits vor; die weiteren Lieferungen folgen in regelmäßigen Abständen. — Der Subskriptionspreis des Druckbogens beträgt 60 Pfg.; beigegebene Tafeln erhöhen den Preis einer Lieferung entsprechend. Nach Vollendung eines Bandes wird der Preis erhöht. Lfg. 1—9 kosten im Subskriptionspreis 33 Mk. 80 Pfg.

Ausführliche Prospekte gratis und franko

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
BERKELEY

Return to desk from which borrowed.
This book is DUE on the last date stamped below.

22Jan'53HL

JAN 8 1953 LU

LD 21–100m-7,'52(A2528s16)476

YC 2149

305490 QD591
W3

Wadekind

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

G.E.STECHERT
& Co.
NEW YORK

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
BERKELEY

Return to desk from which borrowed.
This book is DUE on the last date stamped below.

22Jan'53HL

JAN 8 1953 LI

LD 21-100m-7,'52(A2528s16)476

YC 2149

305490 QD591
W3
Wedekind

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

G.E. STECHERT
& Co.
NEW YORK